

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Трусова М.Е., Кутонова К.В., Постников П.С.

**АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЛИ ДИАЗОНИЯ**

Учебное пособие

Томск  
2019

УДК 547.55(075.8)

Трусова М.Е.

Ароматические соли диазония: учебное пособие / Кутонова К.В., Постников П.С.; Томский политехнический университет. – Томск, 2019. - 150 с.

В учебном пособии представлен материал, включающий вопросы важности класса органических веществ – ароматических солей диазония. Отдельные главы посвящены механизму диазотирования с использованием различных диазотирующих агентов, обсуждению структуры ароматических диазониевых солей, большое внимание уделено химическим свойствам ароматических солей диазония.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Химическая технология», а также студентов других специальностей, изучающих дисциплину «Органическая химия». Также пособие предназначено для аспирантов обещающих по специальности «Химические науки» и «Химическая технология».

УДК  
547.55(075.8)  
ББК 24.23я73  
Т789

Рецензенты:

Доктор химических наук, директор Института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск) Иванов Андрей Викторович.

Доктор химических наук, заместитель директора по науке Института органической химии им. Н.Н. Ворожцова (г. Новосибирск) Третьяков Евгений Викторович

## ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРОЩЕНИЯ

АСД – ароматические соли диазония

АДТ – арediaзoний тoзилаты

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-детектором

ЖХ-МС – жидкостная хроматография с масс-детектором

УФ-спектр – ультрафиолетовый спектр

ЯМР-спектр – спектр ядерно-магнитного резонанса

ИК-спектр – инфракрасный спектр

РСА – рентгеноспектральный анализ

ПЭГ – полиэтиленгликоль

XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

SFM – сканирующая силовая микроскопия

AFM – атомно-силовая микроскопия

STM – сканирующая туннельная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметидформамид

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>6</b>
<b>Краткий обзор типов ароматических диазониевых солей в зависимости от структуры аниона .....</b>	<b>8</b>
<b>Механизм диазотирования .....</b>	<b>15</b>
<b>Диазотирование с использованием <math>\text{NaNO}_2</math> .....</b>	<b>16</b>
✓ <i>Диазотирование ароматических аминов в водных средах.....</i>	<i>16</i>
✓ <i>Диазотирование с использованием <math>\text{NaNO}_2</math> в неводных и водно-органических системах .....</i>	<i>18</i>
<b>Диазотирование с использованием алкилнитритов (<math>\text{AlkONO}</math>) .....</b>	<b>20</b>
<b>Другие методы диазотирования .....</b>	<b>22</b>
<b>Строение диазониевых солей.....</b>	<b>33</b>
<b>Физико-химические методы исследования структуры диазониевых солей .....</b>	<b>33</b>
<b>Исследование структуры диазониевых солей с использованием рентгеноструктурного анализа.....</b>	<b>46</b>
<b>Химические свойства диазониевых солей .....</b>	<b>51</b>
<b>Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты N-электрофилов в реакциях образования новых N-C связей .....</b>	<b>51</b>
✓ <i>Реакция азо-сочетания .....</i>	<i>51</i>
✓ <i>Реакция взаимодействия ароматических солей диазония с C-H-кислотами.....</i>	<i>61</i>
<b>Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты C-электрофилов в реакциях образования новых C-Hal, C-Het, C-C связей.....</b>	<b>70</b>
✓ <i>Реакция галогенирования ароматических солей диазония.....</i>	<i>70</i>
✓ <i>Реакция азидинирования ароматических солей диазония.....</i>	<i>80</i>

✓ Реакция образования C-S связи с использованием ароматических солей дiazония .....	82
✓ Реакция образования C-P связи с использованием ароматических солей дiazония .....	83
✓ Реакции образования новых C-C-связей с использованием ароматических солей diaзония .....	84
<b>Ароматические соли diaзония и области их применения .....</b>	<b>109</b>
Соли diaзония как реагенты для модификации поверхностей нано- и макроразмерных материалов .....	109
✓ Модификация поверхностей методами электрохимического восстановления diaзониевых солей .....	110
✓ Соли diaзония, как реагенты для ковалентной модификации поверхности наноматериалов.....	126
<b>Заключение.....</b>	<b>150</b>

## ВВЕДЕНИЕ

С бурным развитием тонкого органического синтеза и с ужесточением требований по безопасности используемых реагентов и методов встает вопрос в разработке новых безопасных, но при этом высокореакционных соединений. Невозможно представить синтез полезного, с любой точки зрения, органического вещества, который бы протекал в одну или даже две стадии. Как правило, это многостадийные процессы, которые протекают через образование промежуточных соединений. В свою очередь, промежуточные полупродукты должны быть безопасными и высокореакционными, чтобы в результате с минимальными потерями получить целевые молекулы. Одними из таких промежуточных соединений, являются ароматические соли диазония (АСД), которые обладают высокой реакционной способностью и очень часто используются в полном синтезе ключевых соединений.

На сегодняшний день известно порядка 20 типов АСД, отличающихся по структуре лишь природой диазо-аниона (остатки минеральных или органических кислот). По синтезу АСД и исследованию их химических свойств опубликовано огромное количество обзоров, монографий и статей в высокорейтинговых журналах. Такое разнообразие АСД не случайно, так как многие из них взрывонебезопасны, плохо растворимы в воде или органических растворителях, некоторые проявляют низкую активность в органических превращениях и т.д. В связи с этим появление новых типов АСД, которые были бы освобождены от указанных недостатков, но при этом в любых превращениях проявляли бы высокую реакционную способность, не образовывали бы вредных побочных продуктов (к которым можно отнести галогенсодержащие продукты), а условия реакций с их использованием отвечали бы современным требованиям органического синтеза, становится весьма актуальной проблемой.

Открытые в 19 веке соли (АДС) [1] стали огромным толчком для развития тонкого органического синтеза в разных отраслях деятельности:

легкая промышленность, пищевая промышленность, материаловедение, фармацевтика и т.д. Открытие диазониевых солей совершило революцию в химической промышленности того времени. Вместе с тем, интерес к химии диазониевых солей не угасает и спустя 150 лет с момента их открытия.

История развития химии ароматических солей диазония (АСД) напрямую связана с эпохальными для органической химии фундаментальными открытиями. Примерно каждые 10-20 лет учеными открывались новые превращения диазониевых солей (Схема 1):

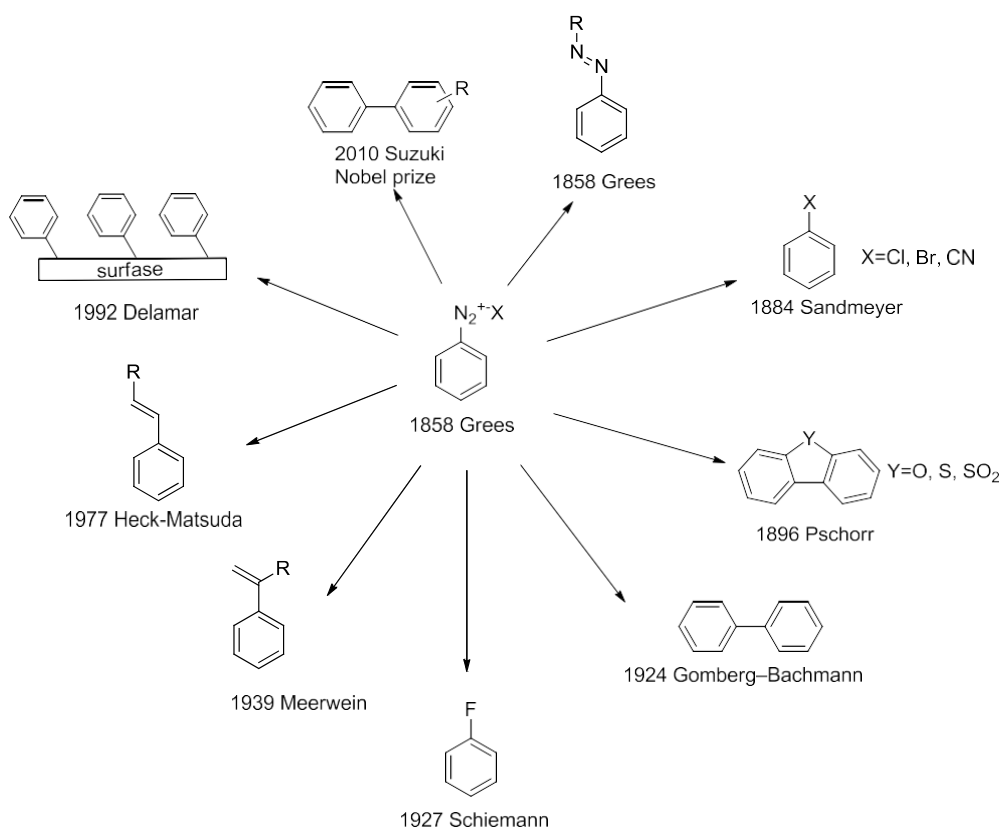


Схема 1. Принципиально важные превращения с использованием АСД

При поиске в базе данных WoS по ключевым словам «diazonium slats» находится порядка 8 000 работ за последние 5 лет, из которых почти половина направлена на исследования реакций образования новых С-С связей в присутствии катализаторов, в том числе палладиевых. Высокая реакционная способность солей диазония позволяет реализовать и целый спектр one-pot превращений, причем лидирующими по числу цитирований являются реакции синтеза триазолов в присутствии различных катализаторов. Огромное количество исследований посвящено и

применению солей диазония в проточных реакторах (flow-chemistry), являющихся наиболее яркими примерами развития концепции «зеленой химии».

Данные достижения в диазониевой химии связаны, в том числе, и с открытием солей диазония новых типов, где простым варьированием аниона в структуре соли исследователи достигают значительного изменения свойств и реакционной способности.

В силу невозможности в полной мере проиллюстрировать все аспекты синтетического применения диазониевых солей, в данном обзоре мы ограничились лишь основными трендами в области синтеза новых, уникальных типов АСД и их применению за последние 5 лет.

#### **✓ *Краткий обзор типов ароматических диазониевых солей в зависимости от структуры аниона***

В настоящее время в арсенале химиков-органиков имеется достаточное количество АСД для проведения разнообразных органических превращений. Основными критериями, обуславливающими выбор тех или иных АСД для органических превращений, является растворимость в различных средах, простота метода получения, взрывобезопасность, стабильность при хранении и высокая реакционная способность. Изученные и широко применяющиеся типы АСД (арендиазоний хлориды, арендиазоний тетрафторбораты, арендиазоний сульфаты и т.д.) обладают только некоторыми из выше перечисленных свойств и не удовлетворяют другим. По этой причине поиск новых типов АСД с различными анионами, обладающих одновременно рядом достоинств, является актуальной задачей. В литературе известно порядка 20 типов различных АСД, которые обладают соизмеримо высокой реакционной способностью в различных органических превращениях. В таблицах 1 и 2 мы приводим сводные данные об имеющихся АСД и их некоторые характеристики.



Таблица 1. Ароматические соли диазония с остатками минеральных кислот

АСД	Примечание
$\text{ArN}_2^+ \text{Cl}^-$ [1-3]	Растворимы в воде. Простоты в получении. В индивидуальном виде взрывоопасны и малостабильны. Не стабильны при хранении даже в виде растворов. Свежеприготовленные растворы арендиазоний хлоридов широко применяются для получения различных функциональных производных аренов. [4, 5]
$\text{ArN}_2^+ \text{BF}_4^-$ [2, 6-8], $\text{ArN}_2^+ \text{BCl}_4^-$ [9]	Легко выделяются в индивидуальном виде. Хранятся в твердом состоянии не более 1 месяца. Простоты в получении. Практически не растворимы в водной среде. Взрывоопасны. Обладают высокой реакционной способностью во многих превращениях в органических растворителях.
$[\text{ArN}_2^+ \text{Cl}^-] \text{TiCl}_4$ [10] $[\text{ArN}_2^+ \text{Cl}^-] \text{BiCl}_3$ [10] $[\text{ArN}_2^+ \text{Cl}^-] \text{SbCl}_3$ [10]	Выделяются в индивидуальном виде. Стабильны при хранении. Были синтезированы с целью изучения структуры АСД. Данные о синтетическом применении отсутствуют. Содержат тяжелые металлы в структуре [11].
$\text{ArN}_2^+ \text{OSO}_3^- \text{H}$ [12-14]	Чаще всего используются для диазотирования малоосновных ароматических и гетероароматических аминов. Ценны в ряде реакций нуклеофильного замещения диазо-группы в виду низкой нуклеофильности аниона. Выделялись в индивидуальном виде для изучения спектральных характеристик АСД. Информация о стабильности и взрывобезопасности отсутствует
$\text{ArN}_2^+ \text{OSO}_3^- \text{SiO}_2$ [15]	Впервые были получены в 2009 г. Выделяются в индивидуальном виде. Главной

	<p>отличительной особенностью предложенного типа солей на твердой подложке, по мнению авторов, является их стабильность при нормальных условиях, возможность использования в органических превращениях в условиях «solvent free», и отсутствие выделяющегося остатка кислоты в ходе превращений.</p> <p>Взрывобезопасны. Не растворимы в водной среде. Реакция с их участием протекает в гетерогенной среде.</p>
$\text{ArN}_2^+ \text{ONO}^-$ [16, 17]	<p>Используются в редких случаях. При синтезе не требуют присутствия сильных минеральных кислот. Не выделяются в индивидуальном виде. Не хранятся при нормальных условиях.</p> <p>Взрывоопасны.</p>
$\text{ArN}_2^+ \text{OSO}_2^-$ -катионит [18]	<p>АСД не выделялись и не характеризовались. Перспективны в органических превращениях отвечающих принципам «Зеленой химии». Не требуют присутствия сильных минеральных кислот при их синтезе.</p>

Таблица 2. Ароматические соли диазония с остатками органических кислот

$\text{X}^-$	Примечание
$\text{ArN}_2^+ \text{OOCH}$ , [19, 20] $\text{ArN}_2^+ \text{OAc}$ , [19, 20] $\text{ArN}_2^+ \text{OOCCH}_3$ [19, 20]	<p>Не выделяются в индивидуальном виде. Синтез осуществляется в растворе соответствующей карбоновой кислоты, без использования сильных минеральных кислот. Информация о взрывобезопасности отсутствует. Интересны лишь в структурных исследованиях.</p>

$\text{ArN}_2^+ \text{OOCCH}_3$ [19, 20] $\text{ArN}_2^+ \text{OOCCH}_2\text{CH}_3$ [19, 20]	Информация о синтетическом применении отсутствует.
$\text{ArN}_2^+ \text{N}(\text{SO}_2)_2\text{Ph}$ [21-23]	Впервые синтезированы в 1998 г. Выделены в индивидуальном виде. Ограниченная растворимость в органических средах. Стабильны при хранении и взрывобезопасны. Демонстрируют высокую реакционную способность во всех типичных превращениях с участием АСД
$\text{ArN}_2^+ \text{OSO}_2$ -камфора [24]	Относительно стабильны. Выделены в индивидуальном виде. Изучена кристаллическая решетка. При использовании оптически чистой камфоросульфокислоты образуются соответствующие изомеры АСД. Перспективны в фармацевтических целях.
$\text{ArN}_2^+ \text{NTf}_2$ [25, 26]	Первые представители были выделены и охарактеризованы в 2004 г. Данные АСД стабильны при хранении. Растворимы в воде и многих органических растворителях. Взрывобезопасны.
$\text{ArN}_2^+ \text{OTs}$ [27]	Стабильны и выделяются в индивидуальном виде. Хранятся при комнатной температуре без разложения в течение длительного времени. Растворимы в воде и во многих органических растворителях. Проявляют высокую реакционную способность в органических превращениях.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Griess // Journal of the Chemical Society. – 1867. – 20. – 94.
2. Zollinger H. Diazo Chemistry. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994;
3. G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers. Waste-Free Chemistry of Diazonium Salts and Benign Separation of Coupling Products in Solid Salt Reactions // Chemistry - A European Journal. – 2002. – 8. – 6. – 1395–1406.
4. T. Nasr, S. Bondock, S. Eid. Design, synthesis, antimicrobial evaluation and molecular docking studies of some new thiophene, pyrazole and pyridone derivatives bearing sulfoxazole moiety // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – 84. – 491-504.
5. S. M. Al-Mousawi, M. Ahmed El-Asasery. Synthesis of Some Monoazo Disperse Dyes Derived from Aminothienochromene // Molecules. – 2013. – 18. – 8837-8844.
6. Anderson L.C., Steegly J.W. The Absorption Spectra of Some p-Aminoaryldiazonium Derivatives // JACS. – 1954. – 76. – 20– 5144.
7. Whetsel K.B., Hawkins G.F., Johnson F.E. The Infrared Spectra of Aryldiazonium Salts // JACS – 1956 – 78 – 3360-3363;
8. Cygler M., Przybylska M. The crystal structure of benzenediazonium tetrafluoroborate,  $C_6H_5N_2^+ \cdot BF_4^-$  // Can. J. Chem. – 1982. – 60. – 2852.
9. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi. Aryldiazonium Tetrachloroborates and Tetrabromoborates // J. Org. Chem. – 1961. – V.26. – № 7. – pp 2319-2323
10. Казицына Л.А., Реутов О.А. Бучковский З.Ф. Двойные диазониевые соли таллия // ЖОХ. – 1960. – 30. – 1008-1012
11. Казицына Л.А., Реутов О.А. Бучковский З.Ф. Инфракрасные спектры поглощения двойных диазониевых солей хлоридов висмута и сурьмы // ЖОХ. – 1961. – 31. – 2065-2069
12. Bigelow L.A. o-Bromotoluene // Org. Synt. – 1941. – 1. – 136-137;

13. Nielsen M. A., Nielsen M. K., Pittelkow T. Scale-Up and Safety Evaluation of a Sandmeyer Reaction // *Organic Process Research and Development* – 2004. – 8. – 1059-1064.
14. N. V. Zyk, E.E. Nesterov, A. N. Khiobystov, N. S. Zefirov. Nitrosation of arenes with nitrosonium ethyl sulfate // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – 48.- 3. – 504-506.
15. A. Zarei, A.R. Hajipour, L. Khazdooz, B.F. Mirjalili, A.N. Chermahini. Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions // *Dyes and Pigments*. – 2009. – 81. – 3. – 240–244.
16. Q. Zh. Zhang, Sh. Zhang, X. Liu, J. Zhang. Synthesis of solid arenediazonium nitrates under nanoqueous condition // *Synthetic Communications*. – 2001. – 31. – 8. – 1243 – 1247.
17. Zh. Zhang, Q. Zhang, Sh. Zhang, X. Liu, G. Zhao. Synthesis of aryl diazonium nitrates from aryl ureas and dioxane-NO<sub>2</sub> adduct // *Synthetic Communications*. – 2001. – 31. – 3. – 329 – 334
18. V. D. Filimonov, N. I. Semenischeva, E. A. Krasnokutskaya, A. N. Tretyakov, Y. H. Ho, K. W. Chi. Sulfonic Acid Based Cation-Exchange Resin: A Novel Proton Source for One-Pot Diazotization–Iodination of Aromatic Amines in Water // *Synthesis*. – 2008. – 2. – 185–187
19. Казицына Л.А., Дзегиленко Н.Б. О строении диазониевых солей органических кислот // *ЖОрХ* – 1967. – 4. – 12. – 2153-2155.
20. Colas Ch., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates - Synthetic Applications // *Eur. J. Org. Chem.* – 1999. – 6. – 1357-1366
21. Barbero M., Crisma M., Degani I., Fochi R., Perracino P. New dry arenediazonium salts, stabilized to an exceptionally high degree by the anion o-benzenedisulfonimide // *Synthesis*. – 1998. – 10. – 1171-1175.
22. Barbero M., Degani I., Dughera D. Halodediazoniations of Dry Arenediazonium o-Benzenedisulfonimides in the Presence or Absence of an

Electron Transfer Catalyst. Easy General Procedures To Prepare Aryl Chlorides, Bromides, and Iodides // J. Org. Chem. – 1999. – 64. – 10. – 3448-3453.

23. M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Alkylation of Arenediazonium o-Benzenedisulfonimides // Synthesis. – 2008. – 3. – 474–478
24. Vajpayee, V.; Moon, M. E.; Lee, S.; Ravikumar, S.; Kim, H.; Ahn, B.; Chi, K. W. Halogenation and DNA cleavage via thermally stable arenediazonium camphorsulfonate salts. // Tetrahedron - 2013. - 69. - 16. - 3511–3517.
25. C. Picherit, F. Wagner, D. Uguen. The sequel to a carbocyclic nucleoside synthesis: a divergent access to both arenediazonium ions and aryl triflates // Tetrahedron Letters. – 2004. – 45. – 12. – 2579–2583.
26. Hirschberg, M. E.; Ignat'ev, N. V.; Wenda, Frohn, H. J.; Willner, H. Aryldiazonium bis(trifluoromethyl)imides. // J. Fluor. Chem. - 2012. - 135. - 183–186
27. Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Whan Chi Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Org.Lett. – 2008. – Vol. 10. – № 18. – 3961-3964

## МЕХАНИЗМ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

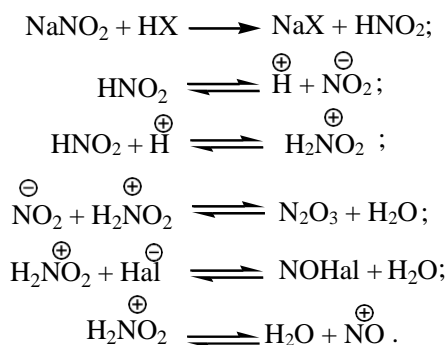
Реакция диазотирования относится к реакциям электрофильного замещения. Общая схема реакции диазотирования аминов (схема 1) не дает представления о действительном механизме реакции.



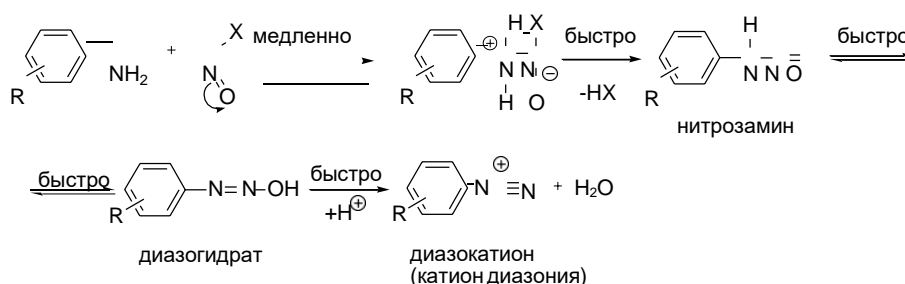
$\text{X} = \text{HSO}_4, \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{BF}_4^-$  и т.д.

Схема 1. Общая схема реакции диазотирования ароматических аминов

В настоящее время доказано, что активными реагентами в этой реакции являются катионы или катионоидные частицы, образующиеся при взаимодействии нитрита с минеральной кислотой. Такими частицами могут быть катион нитрозония  $\text{NO}^+$ , нитрозилгалогенид  $\text{NOHal}$  или сульфат  $\text{NOSO}_3\text{H}$ , азотистый ангидрид  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Активность самой азотистой кислоты значительно меньше активности перечисленных активных частиц. Их образование протекает в соответствии со следующей схемой:



Соотношение образующихся активных реагентов зависит главным образом от кислотности среды и природы минеральной кислоты. Взаимодействие ароматического амина с диазотирующими реагентами протекает по схеме:



Лимитирующей стадией процесса диазотирования является нитрозирование. Это обусловлено тем, что только в виде свободного основания амин вступает в реакцию с диазотирующим агентом. Так как в кислотных растворах амин находится в состоянии равновесия с аммонийной солью, скорость реакции лимитирована и определяется константой равновесия данной кислотно-основной пары. Таким образом, скорость реакции зависит от основности амина, и кислотности среды [1-3].

Препаративные методы диазотирования ароматических аминов можно разделить на несколько групп в зависимости от применяемого источника диазотирующего агента и условий процесса:

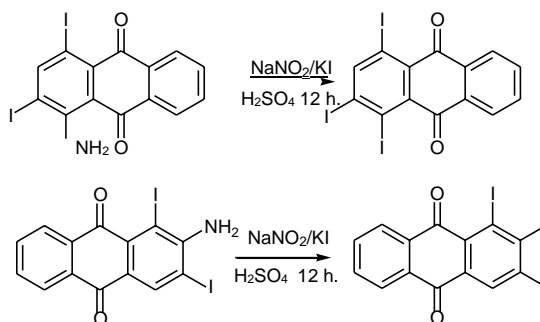
- диазотирование с использованием нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) в водных и неводных средах;
- диазотирование с использованием алкилнитритов ( $\text{AlkONO}$ );
- другие методы диазотирования;

### Диазотирование с использованием $\text{NaNO}_2$

#### ✓ *Диазотирование ароматических аминов в водных средах*

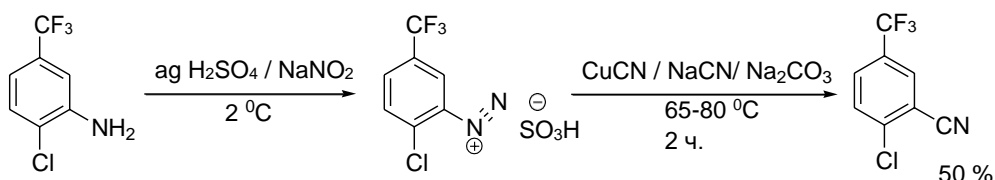
Наибольшее количество работ посвящено диазотированию с использованием нитрита натрия в водных средах. Данный реагент привлекателен своей стабильностью, доступностью и простотой использования. Обычно реакцию диазотирования с использованием  $\text{NaNO}_2$  проводят в растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$  при низких температурах. При этом диазониевые соли не выделяются (исключение составляют тетрафторборатные или гексафторборатные соли диазония), а вовлекаются в последующие стадии замены диазо-группы на соответствующий нуклеофил или радикал. Типичным примером является диазотирование-иодирование аминоантрахинонов [4] по схеме:





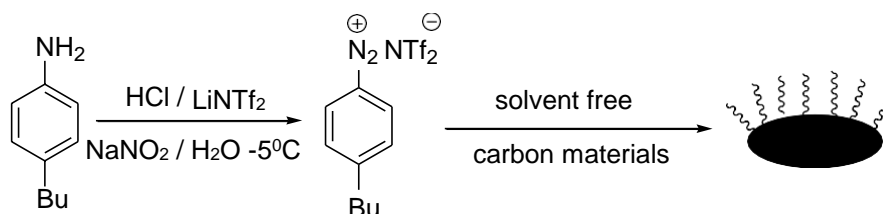
В серии работ по получению бромпроизводных соединений в присутствии ионов меди (реакция Зандмейера), на стадии диазотирования используется  $\text{NaNO}_2$  в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [5] или  $\text{HBr}$  [6].

В работе Nielsen и др. [7] диазотирование дизамещенного ароматического амина проводили в водном растворе серной кислоты, под действием  $\text{NaNO}_2$  при  $2^\circ\text{C}$  с последующей заменой диазо-группы на нитрильную:



Использование в процессе диазотирования в качестве кислотной составляющей  $\text{HBF}_4$  или  $\text{HPF}_6$  при низких температурах и  $\text{NaNO}_2$  приводит к образованию соответствующих тетрафторборатов или гексафторфосфатов. Такие диазониевые соли плохо растворимы в воде и могут быть выделены в индивидуальном состоянии.

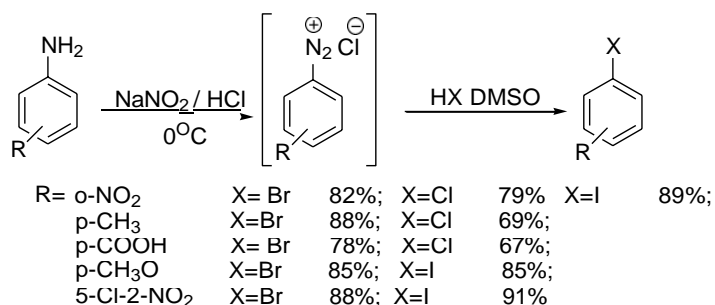
Для достижения актуальной в последнее время цели – ковалентной модификации различных поверхностей, так же использовали  $\text{NaNO}_2$ . Это было использовано в работе [8] для модификации углеродной поверхности солями диазония, генерируемыми *in situ*  $\text{NaNO}_2$  при  $-5^\circ\text{C}$  по схеме:



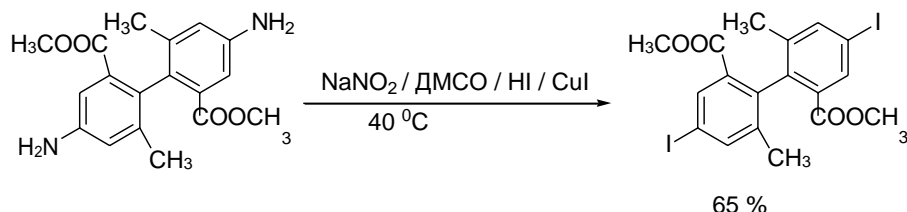
✓ **Дiazотирование с использованием  $\text{NaNO}_2$  в неводных и водно-органических системах**

Существенно меньше известно о диазотировании под действием  $\text{NaNO}_2$  в неводных или водно-органических растворителях.

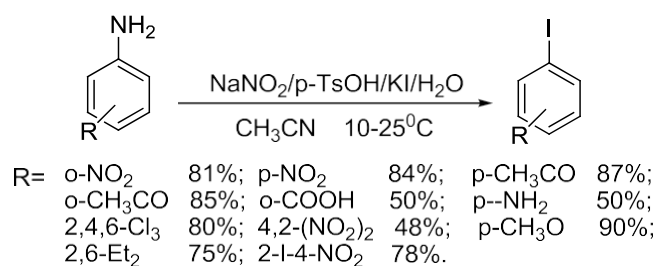
Baik и др. [9] использовали  $\text{NaNO}_2$  для диазотирования-галогенирования ароматических аминов в диметилсульфоксиде (ДМСО) по следующей схеме:



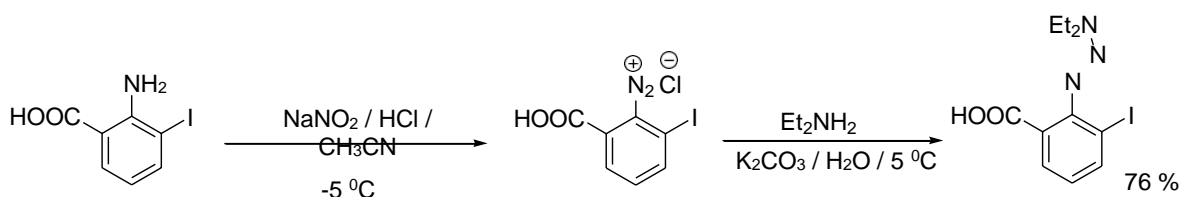
Сходный метод диазотирования-иодирования был использован в работе Dai и др. [10], в которой удалось в растворе ДМСО при комнатной температуре провести иодо-дезаминирование о-аминофенола. Иодо-дезаминирование в ДМСО с  $\text{NaNO}_2$  при 40° С использовалось в работе [11] для получения дииодбифенилкарбоксилата из соответствующего диамина



Краснокутской и др. [12] предложен одностадийный способ иодо-дезаминирования ароматических аминов в водно-ацетонитрильном растворе с использованием  $\text{NaNO}_2$ . Данный метод иодо-дезаминирования позволил получить соответствующие иодорганические соединения с высокими выходами:



Диазотирование действием NaNO<sub>2</sub> в солянокислом растворе ацетонитрила было так же недавно использовано для получения 4-карбокси-2-иодбензолдiazоний хлорида с последующим превращением последней в триазен [13] по схеме:



Сходная методика диазотирования ароматических аминов была использована в работах Lee и др. [14] по получению диiodпроизводных по схеме 2, а так же в работе Xu В. и др. [15] диазотирования ацетилен-соединяющих ароматических аминов.

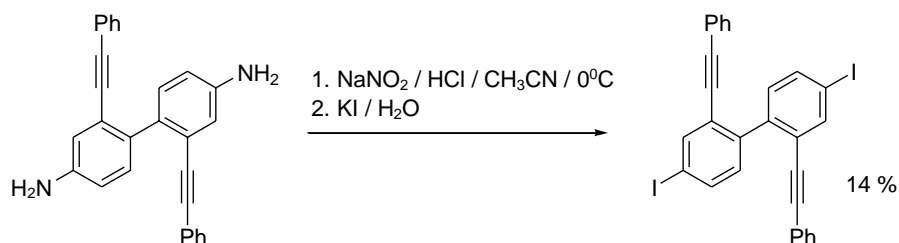
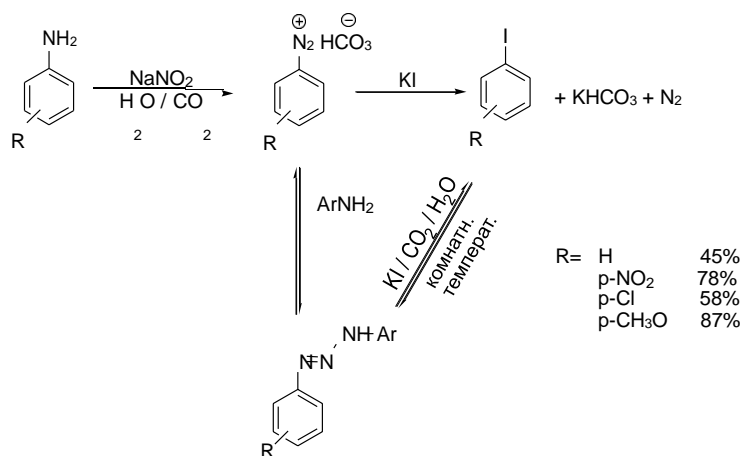
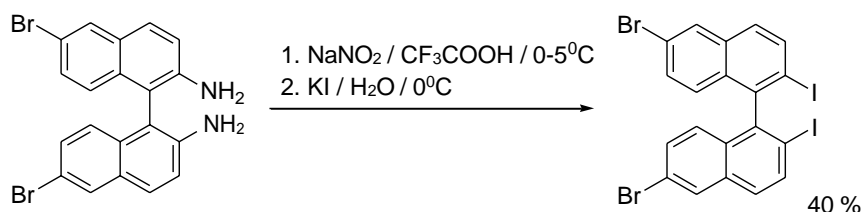


Схема 2. Диазотирование в солянокислом ацетонитриле с последующим иодированием

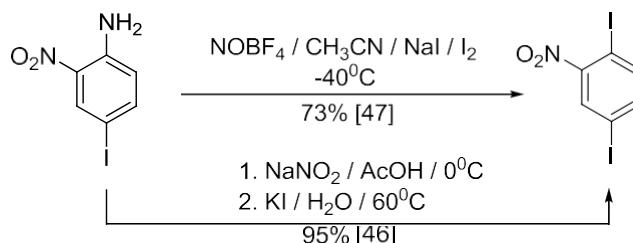
В работе Tundo и др. [16] показана возможность проведения стадии диазотирования в жидком водном CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O без применения минеральной кислоты, с последующим образованием арилиодидов или триазенов. Стадия диазотирования проводилась при комнатной температуре.



Јеісеk и др. [17] проводили стадию диазотирования динафтилдиаминов в растворе трифторуксусной кислоты при пониженной температуре под действием  $\text{NaNO}_2$  с последующим иодированием



По проведенному литературному обзору, мы можем сделать вывод об универсальности  $\text{NaNO}_2$  в качестве источника диазотирующего агента в водных и неводных системах. Если сравнить реакцию диазотирования-иодирования  $2\text{-NO}_2\text{-4-IPhNH}_2$  с использованием  $\text{NaNO}_2$  в растворе уксусной кислоты [18] и с использованием  $\text{NOBF}_4$  в растворе ацетонитрила [19], то мы увидим значительное увеличение выхода соответствующего иодпродукта с использованием первого реагента.

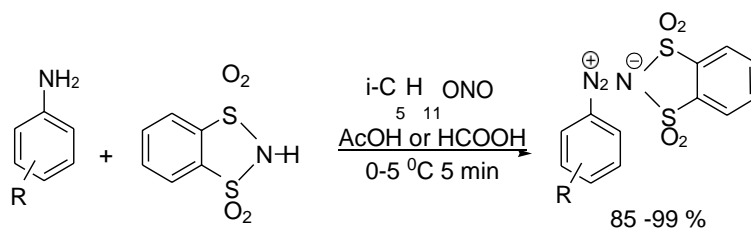


### Диазотирование с использованием алкилнитритов ( $\text{AlkONO}$ )

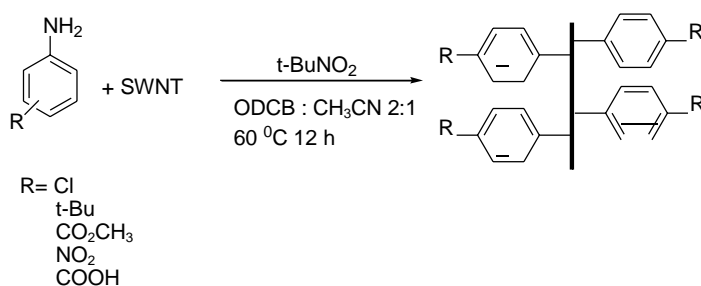
В большом количестве работ в качестве диазотирующего агента используют  $\text{AlkONO}$ . Данный реагент удобен для диазотирования аминов в неводных растворах, что позволяет проводить последующие стадии синтеза

без выделения диазосоединений и с высокими выходами целевого продукта. AlkONO являются удобными реагентами для получения водорастворимых типов солей диазония в твердом виде. Обычно реакцию проводят в органическом растворителе, при температуре 0-60 °C.

В серии работ Barbero и др. по получению арендиазоний о-бензолдисульфониимидов с последующим синтезом соответствующих галогенорганических соединений [20] или азокрасителей [21] был использован  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$  на стадии диазотирования в уксусной или муравьиной кислотах в присутствии о-бензолдисульфониловой кислоты. Реакция проходила за 5-10 минут при 0-5 °C с выходом соответствующей соли диазония 85-99 %. Полученные соли диазония устойчивы и могут храниться в сухом виде.



В работе Bahr и Tour [22] при 60 °C в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  за 12 часов проводили диазотирование амина с использованием  $t\text{-BuONO}$  и модификация поверхности углеродных нанотрубок (SWNT).

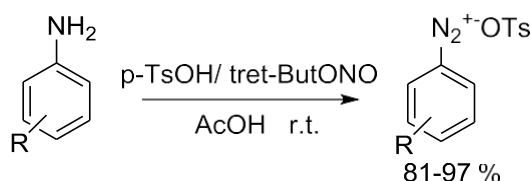


Известны работы по получению тетрафторборатных солей диазония с использованием алкилнитритов в растворе тетрагидрофурана [23, 24] или 1,2-дихлорбензола [25].

Colas и Goeldner [26] в работе по получению, исследованию структуры и применению в органическом синтезе трифторацетатных диазониевых солей в качестве источника диазотирующего агента применили  $i\text{-AmONO}$  в растворе

сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при комнатной температуре. Авторами получены трифторацетатные соли диазония широкого ряда ароматических аминов, доказана их структура с использованием ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и УФ-спектроскопии, показана синтетическая ценность данного типа диазосоединений на примере реакции Pd-катализируемого образования C–C связи. Эти соли могут храниться в твердом состоянии, но лишь при низких температурах  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ .

В цикле работ [27-30] было показано, что  $t\text{-BuONO}$  может быть использован для получения арендиазоний тозилатов (АДТ) как в индивидуальном виде, так и *in situ* в органических превращениях. Авторы, показали возможность диазотирования ароматических аминов в среде уксусной кислоты в присутствии  $t\text{-BuONO}$  при комнатной температуре, за 20-40 минут образуются соответствующие АДТ с высокими выходами:



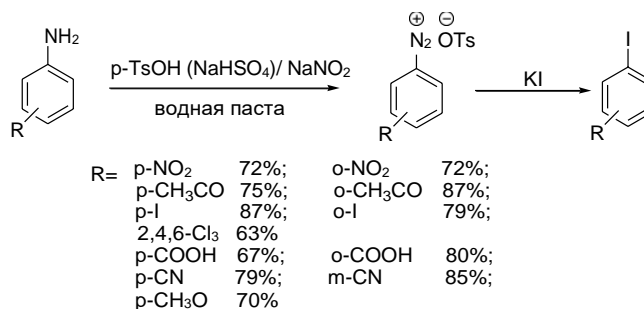
Таким образом,  $\text{AlkONO}$  являются достаточно универсальными реагентами для диазотирования ароматических аминов в различных органических растворителях. Синтетическую ценность этих реагентов несколько снижают их токсические свойства, относительно высокая стоимость и не слишком высокая стабильность при хранении.

### Другие методы диазотирования

Реакции диазотирования аминов и последующие превращения диазониевых солей относятся к важнейшим превращениям органического синтеза. Одним из важных принципов «зеленой химии» [31] является исключение или минимизация использования органических растворителей. Казалось бы, традиционное диазотирование отвечает последнему принципу, поскольку использует, как правило, водные растворы. Однако, с другой стороны, использование при этом растворов сильных кислот или токсичных алкилнитритов не соответствует требованиям «зеленой химии». Поэтому

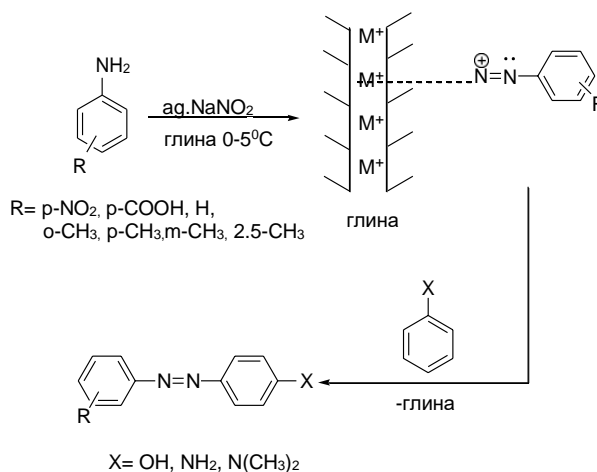
разработка новых «зеленых» вариантов реакций диазотирования актуальна и привлекает повышенное внимание исследователей.

Недавно [32, 33] были опубликованы работы, в которых стадию диазотирования и последующее иодо-дезаминирование проводили в водных пастах в присутствии  $p$ -TsOH или  $\text{NaHSO}_4$  по схеме:



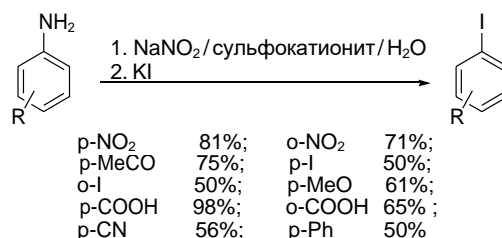
Данные условия в высокой степени соответствует идеологии «зеленой химии»: объем органических растворителей и потенциально опасных выбросов и отходов сведен к минимуму одновременно с повышением выходов целевых продуктов и уменьшением времени процесса.

Альтернативой заменой минеральной кислоты при диазотировании ароматических аминов, может являться природная глина [34]. Диазотирование аминов с последующим образованием азосоединений с использованием глины (схема 3), как кислотного агента отвечает одному из принципов «зеленой химии». Процесс диазотирования «на глине» показал универсальность, в результате чего было получено около 10 азосоединений с высокими выходами (88-97%), как с донорными, так и с акцепторными заместителями в диазосоставляющей полученного азокрасителя.

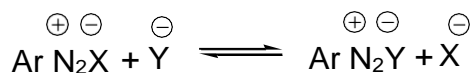


### Схема 3. Диазотирование ароматических аминов с использованием глины и последующим азосочетанием

Другой вариант использования твердой кислоты при диазотировании-иодировании предложен в работе [35], в которой показано, что сульфокатионит является альтернативой минеральной кислоты.



Диазониевые соли часто получают путем ионного обмена по следующей схеме:



Так, например, арилдiazоний тозилаты были впервые получены двумя методами [36]. Первой стадией такого метода, является традиционное диазотирование в HCl по Кновенагелю [3]. Далее, если диазониевые соли арилсульфонатных кислот не растворимы в воде, то сливают водные растворы хлорида диазония с растворами арилсульфокислот и продукты выпадают в осадок [36, 37]. Второй метод предусмотрен для арилсульфонатных солей диазония растворимых в воде. В этом случае смешивают безводный хлорид диазония, полученный обычным путем [3] с небольшим молярным избытком арилсульфонатной кислоты, смесь тщательно растирают и осторожно нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Эти операции несут в себе потенциальную опасность из-за взрывоопасности солей диазония в твердом состоянии. Полученное вещество многократно очищают переосаждением безводным эфиром из метанола. Данный метод применим не только для получения арилдiazоний тозилатов, но и для получения арилсульфонатных солей диазония из различных арилсульфонатных кислот. Так, например,



были получены [38] бензолдiazониевые соли  $\alpha$ -,  $\beta$ -нафталин- и  $\alpha$ -,  $\beta$ -антрахинонсульфокислот.

Метод ионного обмена при получении солей diaзония был использован в работе [39] по получения азобензолов (Схема 4). На первой стадии в качестве diaзотирующего реагента применяли полимерный агент, насыщенный ионами  $\text{NO}_2^-$ , в среде соляной кислоты и получали растворы арилдiazоний хлоридов. Далее по реакции ионного обмена под действием сульфокатионита получены diaзониевые соли на полимерной подложке, которые вступают в реакцию азосочетания с фенолами.

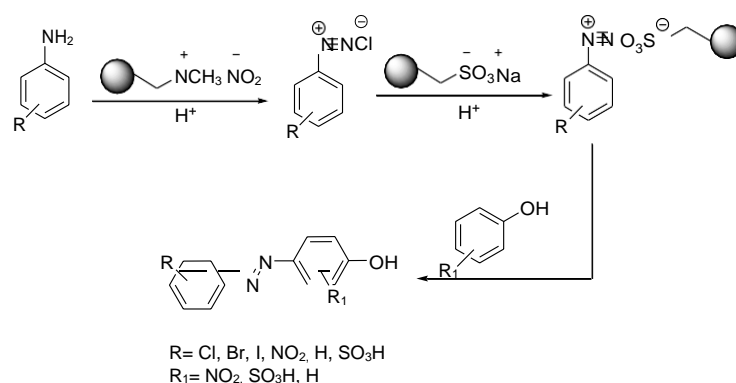
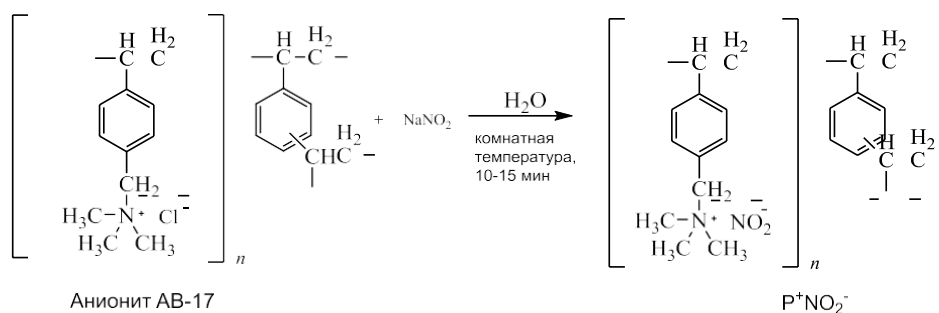


Схема 4. Диазотирование аминов с использованием полимерного реагента (анионита АВ-15)

Позже [40] было показано, что для диазотирования ароматических аминов в водной среде в присутствии *p*-толуолсульфокислоты можно использовать в качестве diaзотирующего агента ионнообменную смолу (высокоосновный анионит АВ-17 с объемной емкостью по 0.1 н. раствору  $\text{HCl}$  2 ммоль/г и размером зерен 0,4-1,2 мм, с ионами  $\text{Cl}^-$  в качестве противоиона) предварительно обработанную насыщенным раствором  $\text{NaNO}_2$ :



Дiazотирование ароматических аминов в присутствии  $P^+NO_2^-$  осуществлялось следующим образом: к водному раствору p-TsOH добавляется рассчитанное количество ароматического амина в результате выпадает белый осадок тозилата соответствующего анилина, далее к реакционной массе добавляется  $P^+NO_2^-$ . Визуально наблюдается исчезновение осадка и раствор становится прозрачным. После полной конверсии ароматического амина отработанный диазотирующий агент отфильтровывается и получаются водные растворы АДТ. Однако, выделить в чистом виде АДТ из водного раствора не удастся. Данный метод diaзотирования лег в основу удобного и экологичного синтетического метода получения различных продуктов замещения диазо-группы (схема 5).

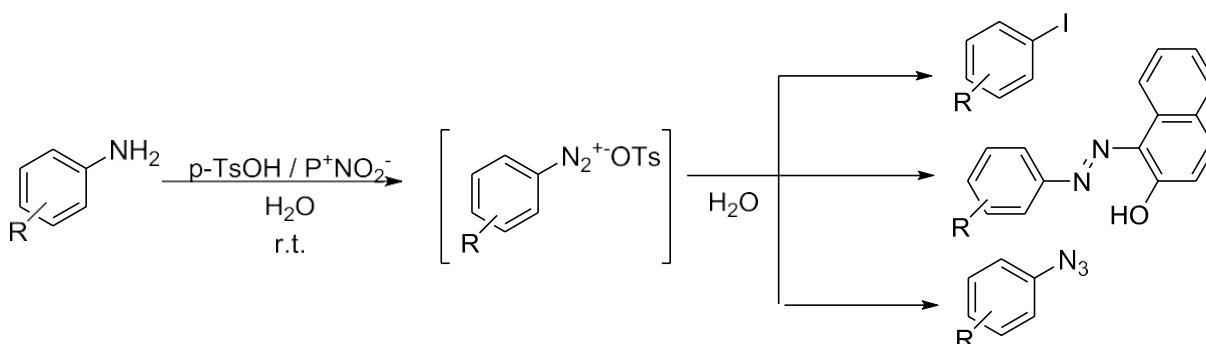
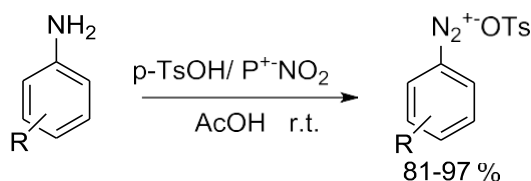


Схема 5. Синтетические возможности полученных водных растворов АДТ [40]

Вместе с тем, данная форма диазотирующего агента показывает прекрасные результаты при diaзотировании в уксусной кислоте [41].



В результате образовывается осадок или маслообразные АДТ. Выделенные в индивидуальном виде АДТ проявляют уникальную стабильность – при хранении на воздухе при комнатной температуре в течение 1 года по данным ЯМР и ИК-спектроскопии изменений структуры или образования побочных продуктов зафиксировано не было.

Предложенный метод синтеза универсален и пригоден как для получения АДТ из слабоосновных и сильноосновных ароматических аминов. Стоит отметить, что даже диазотирование аминобензойных кислот протекает гладко и с высокими выходами. При всем при этом, предложенная система обладает одним существенным недостатком – активность анионообменной смолы после проведения процесса существенно снижается, что делает практически не возможной ее эффективную рециклизацию.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zollinger H. Diazo Chemistry. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994,
2. Пассет Б.В. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ. // М.: Издательский дом «ГЭОТАР-МЕД». – 2002. – с. 366;,
3. Sounders K.H. Aromatic diazo-compounds and their Technical applications. // London. – 1949. – 83
4. Мороз А.А., Белобородова И.А. Иодирование аминантрахинонов // ЖОрХ – 1981. – 17. – 12. – 2612-2615
5. Bigelow L.A. o-Bromotoluene // Org. Synt. – 1941. – 1. – 136-137
6. Hartwell J.L. o-Chlorobromobenzene // Org. Synt. – 1955. – 3. – 185-186
7. Nielsen M. A., Nielsen M. K., Pittelkow T. Scale-Up and Safety Evaluation of a Sandmeyer Reaction // Organic Process Research and Development – 2004. – 8. – 1059-1064
8. Liang C., Huang J.-F., Li Z., Luo H., Dai S. A Diazonium Salt-Based Ionic Liquid for Solvent-Free Modification of Carbon // Eur.J.Org.Chem. – 2006. – 3. – 586-589
9. Baik W., Luan W.L., Lee H.J., Koo S., Kim B.H. Efficient one-pot transformation of aminoarenes to haloarenes using halodimethylsulfonium halides generated in situ // Can. J. Chem. – 2005. – 83. – 3. – 213-219
10. Dai W.-M., Lai K.W. Chemistry of aminophenols. Part 3: First synthesis of nitrobenzo[b]furans via a coupling–cyclization approach // Tetrah.Lett. – 2002. – 43. – 9377–9380
11. Montoya-Pelaez P.J., Uh Y.-S., Lata Ch., Thompson M.P., Lemieux R.P., Crudden C.M. The Synthesis and Resolution of 2,2′-, 4,4′-, and 6,6′-Substituted Chiral Biphenyl Derivatives for Application in the Preparation of Chiral Materials // J. Org. Chem. – 2006. – 71. – 5921-5929
12. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. A New, One-step and Effective Protocol for Iodination of Aromatic and

- Heterocyclic Compounds via Aprotic Diazotization of Amines. // Synthesis. – 2007. – 1. – 81-84
13. Slutsky M.M., Jones T.V., Tew G.N. Spin System Assignment of Homo-o-Phenylene Ethynylene Oligomers // J.Org.Chem. – 2007. – 72. – 2. – 342-347
14. Lee Ch.-Ch., Leung M., Lee G.H., Liu Y.-H., Peng Sh.-M. Revisit of the Dessy–White Intramolecular Acetylene–Acetylene [2 + 2] Cycloadditions // J. Org. Chem. – 2006. – 71. – 22. – 8417
15. Xu B., Lu M., Kang J., Wang D., Brown J., Peng Zh. Synthesis and Optical Properties of Conjugated Polymers Containing Polyoxometalate Clusters as Side-Chain Pendants // Chem. Mater. – 2005. – 17. – 11. – 2841-2851
16. Tundo P., Loris A. and Selva M. Formation and reaction of diazonium salt in a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system // Green. Chem. – 2007. – 9. – 777-779
17. Jueicek M., Kasar'k P., Stach M., Putala M. Potential 1,1'-binaphthyl NLO-phores with extended conjugation between positions 2 and 6, and 2' and 6 // Tetrah. Lett. – 2007. – 48. – 10. – 8869–8873
18. Sapountzis I., Dube H., Lewis R., Gommermann N., Knochel P. Synthesis of Functionalized Nitroaryl magnesium Halides via an Iodine–Magnesium Exchange // J. Org. Chem. – 2005. – 70. – 7. – 2445-2454
19. Maya F., Tour J.M. Synthesis of terphenyl oligomers as molecular electronic device candidates // Tetrah. – 2004. – 60. – 1. – 81-92
20. Barbero M., Degani I., Dughera D. Halodediazoniations of Dry Arenediazonium o-Benzenedisulfonimides in the Presence or Absence of an Electron Transfer Catalyst. Easy General Procedures To Prepare Aryl Chlorides, Bromides, and Iodides // J. Org. Chem. – 1999. – 64. – 10. – 3448-3453
21. Barbero M., Crisma M., Degani I., Fochi R., Perracino P. New dry arenediazonium salts, stabilized to an exceptionally high degree by the anion o-benzenedisulfonimide // Synthesis. – 1998. – 10. – 1171-1175

22. Bahr L, Tour J.M. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds // Chem.Mater. – 2001. – 13. – 11.– 3823-3824
23. Flatt A.K., Chen B., Taylor P.G., Chen M., Tour J.M. Attaching Electronically Active Oligoanilines to Silicon Surfaces // Chem. Mater. – 2006. – 18. – 18. – 4513-4518;
24. Brase S., Dahmen S., Popescu C., Schroen M., Wortmann F.-J. The Structural Influence in the Stability of Polymer-Bound Diazonium Salts // Chem. Eur. J. – 2004. – 10. – 21. – 5285-5296
25. Garel L., Saint-Jalmes L. One-pot fluoro-de-diazonation of anilines in organic medium // Tetrah.Lett. – 2006. – 47. – 32. – 5705-5708
26. Colas Ch., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates - Synthetic Applications // Eur. J. Org. Chem. – 1999. – 6. – 1357-1366
27. Морозова М. А. , Трусова М. Е. , Максимчук И. О. , Филимонов В. Д Исследование реакции восстановления арендиазоний тозилатов // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2014 - Т. 57 - №. 11. - С. 60-63
28. Kutonova, K. V.; Trusova, M. E.; Postnikov, P.; Filimonov, V. D.; Parello, J. A simple and effective synthesis of aryl azides via arenediazonium tosylates // Synthesis - 2013. - 45. - 19. - 2706–2710
29. Mi Eun Moon, Younghwa Choi, Young Min Lee, Vaishali Vajpayee, Marina Trusova, Victor D. Filimonov. An expeditious and environmentally benign preparation of aryl halides from aryl amines by solvent-free grinding // Tetrahedron Letters. – 2010. – 51. - 6769–6771
30. Трусова М.Е. Новый подход к синтезу стабильных арилдиазоний тозилатов их структура и применения в органическом синтезе // Известия ТПУ. – 2008.3.,312., 83-86
31. Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» - новое мышление. // Рос. хим. ж. – 48. – 6. – 3 – 12

32. Gorlushko D.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Gob B.S., Hwang H.Y., Cha E.H., Ki-Whan Chi. Iodination of aryl amines in a water-paste form via stable aryl diazonium tosylates // *Tetrah.Lett.* – 2008. – 49. – 6. – 1080–1082;
33. Горлушко Д.А., Филимонов В.Д., и др. Простой и эффективный метод диазотирования – иодирования ароматических аминов в водных пастах под действием  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{NaHSO}_4$  // *ЖОрХ.* – 2008. – 44. – 8. – 1254 – 2155
34. Bahulayan D., John L., Lalithambika Modified Clays as Efficient Acid-Base Catalyst Systems for Diazotization and Diazocoupling Reactions // *Synth. Commun.* – 2003. – 33. – 6. – 863-869
35. Filimonov V.D., Semenischeva N.I., Krasnokutskaya E.A., Tretyakov A.N., Hwang H.Y., Chi K.-Wh. Sulfonic Acid Based Cation-Exchange Resin: A Novel Proton Source for One-Pot Diazation-Iodination of Aromatic Amines in Water // *Synthesis.* – 2008. – 2. – 185-187
36. Козлов В.В. // Сообщение о научных работах ВХО им. Д. И. Менделеева. Изд. АН СССР. – 1950. – 3. – 17
37. Hodgson H.H., Marsden E. The reaction of hydroxylamine with cytosine and related compounds // *J. Chem. Soc.* – 1940. – 64. – 208
38. Кикоть Б.С., Колесник Ю.А. О диазониевых солях арилсульфокислот // *ЖОХ* — 1963. – 33. – 3. – 997-1001
39. Merrington J., James M., Bradley M. Supported diazonium salts—convenient reagents for the combinatorial synthesis of azo dye // *Chem. Commun.* – 2002. – 2. – 140-141
40. Trusova M.E., Krasnokutskaya E.A., Postnikov P.S., Younghwa Choi, Ki-Whan Chi, Filimonov V.D. A Green Procedure for the Diazotization-Iodination of Aromatic Amines under Aqueous, Strong Acid-Free Conditions // *Synthesis.* – 2011. - №. 13. – p. 2154–2158
41. Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Whan Chi Unusually Stable, Versatile,

and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and  
Synthetic Applicability // Org.Lett. – 2008. – Vol. 10. – № 18. – 3961-3964



## СТРОЕНИЕ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

### *Физико-химические методы исследования структуры diaзoниевых солей*

Структура и механизмы превращений diaзoниевых солей интересовали исследователей с момента их открытия. Наиболее полный обзор по ранним работам в данном направлении обобщен в монографии Саундерса [1].

Внедрение физико-химических методов анализа и исследования структуры органических соединений (УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ) позволило вывести исследования структуры diaзoниевых солей на качественно новый уровень [2]. Большое значение в области изучения строения солей diaзoния сыграли циклы работ Казицыной Л.А., Порай-Кошица М.А. и др.

В работе [3] было проведено детальное исследование УФ-спектров ряда diaзoниевых солей ( $\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$ ;  $\text{ArN}_2^+\text{Br}^-$ ;  $\text{ArN}_2^+\text{FeCl}_4^-$ ;  $\text{ArN}_2^+\text{ZnCl}_4^-$ ). Для оценки характера взаимодействия diaзoниевой группы  $\text{N}_2^+$  с  $\pi$ -электронами бензольного кольца, авторы сравнили поглощение в УФ-области катиона фенилдиазония с поглощением других монозамещенных бензола. Показано, что спектр катиона фенилдиазония отражает сильнейшее взаимодействие diaзoниевой группы с ароматическим кольцом (максимум поглощения в коротковолновой области  $\lambda_{\text{max}}=260 \pm 3$  нм) и сделан вывод о том, что в катионе diaзoния реализуется возможность компенсации положительного заряда на  $\alpha$ -атоме азота путем смещения электронов ароматического кольца, с одной стороны, и поляризации  $\pi$ -электронов связи азот-азот – с другой. Таким образом, в катионе diaзoния существует единая  $\pi$ -сопряженная система, несущая на diaзoниевой группе обобщенный положительный заряд. В той же работе исследовали влияние заместителей в бензольном кольце катиона diaзoния на поглощение в УФ области. Показано, что максимум поглощения смещается в длинноволновую область с одновременным увеличением интенсивности полос для ряда п-замещенных арилдиазоний

хлоридов в следующей последовательности:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ < \text{NO}_2 < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{CH}_3\text{O} < \text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH} < \text{CH}_3\text{CONH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH} < \text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{N}$ .

Проведенный расчет электронных спектров поглощения п-замещенных катионов фенилдиазония  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$  ( $\text{X}=(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{OOC}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CONH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля показал, что природа диазониевой группы под влиянием заместителей существенно не изменяется. Рассчитанные максимумы поглощения показывают хорошую корреляцию с экспериментально полученными данными.

В работе [4, 5] описаны УФ-спектры двойных диазониевых солей меди (II) и кобальта (II). Показано, что анион мало влияет на положение максимума поглощения в коротковолновой области. Так, например, для двойных солей диазония состава  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]_2^+[\text{MeCl}_4]^-$ , где  $\text{Me} = \text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ , максимум поглощения в коротковолновой области составляет  $\lambda_{\text{max}}=260$  нм. Лишь в более длинноволновой области появляются различия в положении максимумов поглощения, которые обусловлены переходами электронов в металлах.

В работе [6] исследованы электронные спектры катионов фенилдиазония и п-диметиламинофенилдиазония и заметно, что положение максимумов поглощения не зависит от природы растворителя.

Нужно отметить, что во всех исследованиях, связанных с УФ-спектроскопией, анион диазония мало влияет на положение максимума поглощения, что позволяет сделать вывод об ионизированном состоянии диазониевой соли в растворах при малых концентрациях.

В отличие от УФ-спектроскопии ИК-спектроскопия позволяет наблюдать состояние связей  $\text{N}\equiv\text{N}$  как в катионах диазония в растворах, так и в молекулах арилдиазония в твердом состоянии.

В работе [7] приведен ряд характеристических полос поглощения двойных диазониевых солей в вазелиновом масле ( $\text{ArN}_2^+\text{MX}^-$ ;  $\text{MX} = \text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3\text{PtCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3\text{AuCl}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{BF}_4\text{CdCl}_2$ ,  $\text{BF}_4\text{ZnCl}_2$ ) и сделан вывод о том, что сильная полоса поглощения при  $2230\text{--}2310\text{ см}^{-1}$  относится к валентным

колебаниям связи  $N\equiv N$ . Следует отметить, что авторы заявляют о исследовании катионов диазония, хотя приведенные спектры снимались с твердых образцов, суспендированных в нуйоле, где диссоциация солей маловероятна.

Детальное изучение ИК-спектров диазониевых солей было предпринято в работе [8]. Объектами исследования были соли диазония с различными заместителями в бензольном кольце и с различными анионами. Характеристические частоты колебаний связи  $N\equiv N$  для различных солей приведены в таблице (таблица 1)

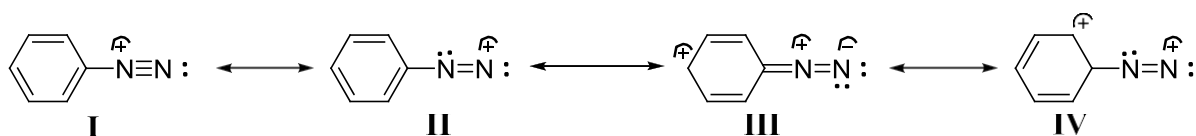
**Таблица 1.** Валентные колебания связей  $N\equiv N$  двойных диазониевых солей  $RC_6H_4N_2^+A^-$ . Среда нуйол. [8]

<b>R</b>	<b>A</b>	<b><math>\nu</math>, <math>cm^{-1}</math></b>
<i>p</i> -Ph	Cl	2283
	ZnCl <sub>4</sub>	2242
	BF <sub>4</sub>	2237
	SiF <sub>6</sub>	2272.7
	$\alpha$ -O <sub>3</sub> SC <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2272.7
H	BF <sub>4</sub>	2283
	ZnCl <sub>4</sub>	2268
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>	2288
	ZnCl <sub>4</sub>	2252
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>	2283
	ZnCl <sub>4</sub>	2257
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	BF <sub>4</sub>	2294
	HSO <sub>3</sub>	2294
<i>m</i> -OH	BF <sub>4</sub>	2288
<i>p</i> -OH	Cl	2237
<i>p</i> -(Et) <sub>2</sub> N	BF <sub>4</sub>	2247.2
	ZnCl <sub>4</sub>	2242

<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	BF <sub>4</sub>	2183
	SbCl <sub>4</sub>	2150.5
<i>p</i> -PhN=N	BF <sub>4</sub>	2278

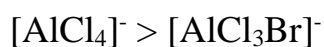
Из анализа данных таблицы 1, можно сделать вывод о некотором, хотя и не значительном, влиянии природы анионов и заместителей в бензольном кольце на частоты поглощения в ИК-спектрах диазониевых солей.

Важным достижением в исследовании структуры диазониевых солей также явилось обнаружение качественной зависимости частоты колебания связи N≡N от заместителя в бензольном кольце [8]. Обнаружено, что частота колебания связи N≡N изменяется в зависимости от заместителя от 2150 см<sup>-1</sup> для солей *p*-(N,N-диэтиламино)фенилдиазония до 2260 см<sup>-1</sup> (или 2306 см<sup>-1</sup> по данным [7]) для солей *p*-нитрофенилдиазония. Авторами была предпринята попытка объяснения этого экспериментального факта с позиции теории резонанса.



Структура I, согласно данным рамановской спектроскопии N≡N связи и инфракрасной спектроскопии нитрилов (связь C≡N), должна иметь характеристическую полосу колебаний связи N≡N в районе 2270 см<sup>-1</sup>. Резонансный гибрид структур I и III (или I и IV) может рассматриваться как аналог ковалентных азидов, имеющих характеристическую полосу колебаний в районе 2100 см<sup>-1</sup>. Таким образом, согласно авторам [8], электронодонорные заместители увеличивают вклад структуры IV в резонансный гибрид, а электроноакцепторные заместители – вклад структуры I. По этой причине наблюдается зависимость частоты колебания связи N≡N от характера заместителя. Однако не было найдено четкой корреляции между изменением частоты и константами Гаммета  $\sigma$  соответствующих заместителей.

Ряд фундаментальных исследований ИК-спектров солей диазония был проведен группой Казицыной Л.А. В работе [5] изучены ИК-спектры двойных диазониевых солей хлоридов меди (II) и кобальта (II). Данные исследования подтверждают результаты УФ-спектроскопии о наличии тройной связи  $N\equiv N$  как в катионах диазония (результаты ИК-спектроскопии растворов), так и в кристаллической решетке (ИК-спектроскопия в твердом виде). Также группой Казицыной Л.А. были проведены исследования ИК-спектров двойных диазониевых солей с различными галогенидами металлов [9-12]. В результате тщательного исследования ИК- и УФ-спектров исследователи приходят к выводу о том, что двойные диазониевые соли – соединения ионного строения. Частота колебаний связи  $N\equiv N$  для всех описанных диазониевых солей лежит в области 2200-2310  $\text{см}^{-1}$ . Было обнаружено, что в приведенных пределах частота колебания связи  $N\equiv N$  зависит от электроотрицательности аниона. Так, например, повышение электроотрицательности аниона в рядах



приводит к систематическому снижению частоты колебания связи  $N\equiv N$ . Авторы объясняют этот факт изменением прочности связывания аниона с атомами азота.

Позже этими же авторами [13] найдены зависимости между константами Гаммета ( $\sigma$ ) и частотами, а также интенсивностями ИК полос поглощения диазониевой группы. Показано, что существует прямолинейная зависимость частоты поглощения связи  $N\equiv N$  от констант Гаммета ( $\sigma$ ). Значения полос поглощения  $N\equiv N$  были получены в растворах диметилформамида, ацетона, метанола, этилацетата. (Таблица 2)

Таблица 2. Значение  $\nu_{N\equiv N}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) катионов диазония в различных растворителях  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$  [13]

R	диметилформамид	метанол	ацетон	этилацетат
---	-----------------	---------	--------	------------

<i>o</i> -OH	2256	2244	2258	-
<i>m</i> -OH	2292	2284	2287	2293
<i>n</i> -OH	2253	2242	2255	2251
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> O	2274	2266	2266	2266
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> O	2295	2287	2288	2288
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	2255	2251	2258	2255
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	2275	2273	2274	2271
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	2293	2280	2285	2284
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	2276	2272	2279	2276
H	2298	2290	2292	2294
<i>o</i> -Cl	2293	2284	2285	2286
<i>m</i> -Cl	2308	2300	2298	2298
<i>n</i> -Cl	2298	2289	2291	2293
<i>n</i> -Br	2298	2289	2292	2293
<i>o</i> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2301	2293	2293	-
<i>n</i> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2309	2297	2299	-
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	2299	2299	2300	-
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	2315	2306	2309	2307
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	2314	2309	2309	2311

Более поздняя работа Казицыной и др. [14] несколько уточняет сделанный вывод в том отношении, что лучшие корреляции наблюдаются между частотой и интенсивностью колебаний связи N≡N и константами Брауна  $\sigma^+$  соответствующих заместителей. (Таблица 3)

Таблица 3. Корреляционные зависимости частоты и интенсивности колебаний связи N≡N от констант Брауна  $\sigma^+$ . [14]

Растворитель	Уравнение прямой $\nu(\text{CN}_2)$	Коэффициент корреляции
Диметилформамид	$2289 + 32.7\sigma^+$	0.972

Этилацетат	$2285+35.6\sigma^+$	0.983
Ацетон	$2285+32.3\sigma^+$	0.995
Метанол	$2281+38.4\sigma^+$	0.984
	$\lg A_{\text{CN}_2}=4.17-0.42\sigma^+$	0.980

В другой работе Казицыной [15] описаны спектральные характеристики диазониевых солей ряда органических кислот. Диазониевые соли карбоновых кислот были получены диазотированием ароматических аминов в среде соответствующей органической кислоты ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{AcOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ) изоамилнитритом при  $0 - -2^\circ\text{C}$  с последующим осаждением солей охлажденным абсолютным эфиром. В твердом виде удалось выделить только диазониевые соли сильных кислот (дихлоруксусная, щавелевая), остальные диазониевые соли выделены не были из-за нестабильности в твердом виде.

На основании ИК-спектров полученных диазорастворов показано, что при диазотировании ароматических аминов в среде карбоновых кислот образуются истинные соли диазония, но не ковалентные соединения типа  $\text{ArN}=\text{NOCOR}$  (Таблица 4).

Таблица 4. Частоты  $\nu_{(\text{N}=\text{N})}$  диазорастворов карбоновых кислот, ( $\text{см}^{-1}$ ) [15]

Кислота в которой проводилось диазотирование, pKa	Заместитель в бензольном кольце			
	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>
Муравьиная, 3.75	2242	2264	2278	2292
Уксусная, 4.75	2247	2270	2282	2296
Масляная, 4.824	2246	2272	2282	-
Валериановая, 4.85	2245	2270	2280	-
Пропионовая, 4.87	2246	2274	2282	-

Кроме того, из таблицы 4 видно, что характеристическая полоса колебания связи  $\text{N}=\text{N}$  мало зависит от природы аниона.

В работе [16] описаны ИК-спектры солей диазония ароматических сульфокислот, полученных по реакции ионного обмена. Целью исследования был выбор между двумя альтернативными структурами данных соединений – ионной (а) и ковалентной (б) (Таблица 5).

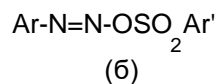
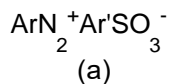


Таблица 5. ИК-спектры поглощения диазониевых солей  $[\text{RSO}_3]^-$   $[\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+$  [16]

R	X	Тпл. (разл.) °С	Способ приготовления образца для ИК-спектроскопии	
			Вазелиновое масло	MeOH
H	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-	2285	2277
	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	-	2311	2309
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	-	2300	2308
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	141-142	2308	2309
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	131-132	2309	2308
α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	137-138	2323	2308
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	146-147	2329	-
β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	114-115	2292	-
	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	140-150	2304	2308
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	149	2326	2308
α-антрахинон	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	109-110	2289	2269
	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	135-136	2308	-
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	145	2308	-
β-антрахинон	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	Без опред. Тразл.	2278	2276



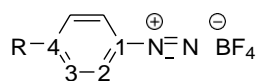
	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	151-152	2312	-
	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	Без опред. Тразл.	2328	-

Как можно видеть, арилсульфокислые соли диазония мало отличаются от сульфатов по частоте колебаний N≡N. На основании этого сделан вывод об ионном строении арилсульфокислых диазониевых солей, как в твердом состоянии, так и в виде растворов. Причем частота колебаний связи N≡N в ИК-спектрах растворов практически не отличается от уже исследованных другими авторами растворов катионов диазония.

Для доказательства структуры диазониевых солей и выявления природы диазогруппы успешно применялась спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Так, независимо друг от друга, в работах Устынюк и др.[17] и Olah [18] на основании спектров ЯМР <sup>13</sup>C была доказана высокая электроноакцепторность диазо-группы и установлено сильное влияние заместителей на хим. сдвиги. Устынюк и др. [17] исследовали ЯМР-спектры 7 *n*-замещенных арилдиазоний тетрафторборатов в ацетонитриле и для сравнения *n*-хинондиазида в хлороформе. (Таблица 6)

Таблица 6. Химические сдвиги ЯМР <sup>13</sup>C *n*-замещенных арилдиазоний тетрафторборатов и *n*-хинондиазида [17]



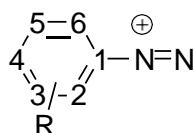
R	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>(R)</sup>
H	115.2	132.8	132.0	142.2	-
F	117.1	137.3	120.0	170.3	-
NO <sub>2</sub>	121.8	184	126.8	153.4	-
Br	114.2	134.1	135.9	139.0	-
CH <sub>3</sub>	111.5	133.2	133.2	156.9	23.1
OCH <sub>3</sub>	103.1	136.4	119.0	171.5	58.1
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89.3	134.2	118.4	157.6	44.4

	73.6	130.1	126.2	181.6	-
--	------	-------	-------	-------	---

Отличительной особенностью спектров ЯМР изученных диазониевых солей является сильное экранирование сигнала  $C^1$ . Такой же сдвиг в сильные поля вызывается такими группами, как  $C\equiv N$  и  $H-C\equiv C$ . По мнению авторов помимо магнитной анизотропии тройной связи, причиной таких смещений может быть и сопряжение диазониевой группы с  $\pi$ -заместителем. В работе установлены корреляции  $\delta C^1$  с  $\sigma^+$ -константами Брауна. Оказалось, что диазогруппа  $N_2^+$  является наиболее мощным из всех известных электроноакцепторных заместителей в бензольном ядре  $\sigma_p=1.93$ .

В работе Olah и др. [18] сделаны выводы, аналогичные работе Устынюка и др., о влиянии  $\pi$ -заместителей бензольного кольца на химический сдвиг в спектрах ЯМР на примере широкого ряда арилдиазоний тетрафторборатов и гексафторфосфатов в жидком  $SO_2$  (Таблица 7). Интересен тот факт, что авторы обсуждают спектры ЯМР данных диазониевых солей, принимая полную диссоциацию на катион и анион, и, тем самым, учитывают лишь влияние заместителей в диазокатионе, но не влияние анионов.

Таблица 7. ЯМР- $^{13}C$  тетрафторборатных и гексафторфосфатных диазониевых солей в жидком  $SO_2$  [18].



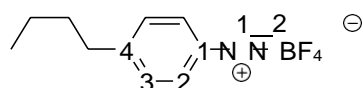
R	$C^1$	$C^2$	$C^3$	$C^4$	$C^5$	$C^6$
H	115.2	134.5	134.2	144.5	134.2	134.5
4-Cl	113.2	134.3	132.7	149.5	132.7	134.3
4-Br	114.8	137.8	135.7	140.8	135.7	137.8
2-F	102.4	161.8	119.4	146.4	128.2	133.1
4-F	108.6	136.4	121.6	170.1	121.6	136.4
2-CH <sub>3</sub>	113.0	145.2	133.5	142.3	132.5	133.4
4-CH <sub>3</sub>	109.1	133.0	133.8	157.1	133.8	133.0

2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	108.6	145.1	133.9	156.7	130.6	132.2
2-OCH <sub>3</sub>	99.4	164.0	114.8	155.5	123.7	131.7
4-OCH <sub>3</sub>	105.0	135.9	118.3	170.6	118.3	135.8
2-CF <sub>3</sub>	110.7	131.4	131.0	143.5	136.2	135.9
4-CF <sub>3</sub>	118.1	133.4	129.3	141.0	129.3	133.4
2-NO <sub>2</sub>	108.2	155.6	129.3	144.1	137.8	137.3
4-NO <sub>2</sub>	123.0	135.8	127.3	154.6	127.3	135.8

В данной работе на основании найденных корреляций  $\delta_C^i$  с  $\sigma_p$ -константами Гаммета установлено, что  $\sigma_p$  для диазониевой группы равна 3, т.е. это группа обладает очень сильным электроноакцепторным характером.

Диазониевые соли изучены и с помощью ЯМР <sup>15</sup>N. В работе Casewit и др. [19] проведен тщательный анализ ЯМР <sup>15</sup>N и <sup>13</sup>C тетрафторборатной соли диазония с *n*-бутильным заместителем в *n*-положении в различных растворителях (Таблица 8).

Таблица 8. Эффект растворителя на хим. сдвиги в спектрах-ЯМР <sup>15</sup>N и <sup>13</sup>C [19]

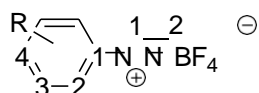


Растворитель	Хим.сдвиги, $\delta$			
	N <sup>1</sup>	N <sup>2</sup>	C <sup>1</sup>	C <sup>4</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	143.8	58.1	110.1	160.4
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	143.6	58.8	110.4	160.9
CH <sub>3</sub> CN	143.5	58.8	111.2	160.6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	144.0	59.7	111.9	159.8
1,4-диоксан	144.4	59.9	112.2	159.5
диметилформамид	143.7	60.3	112.0	161.0

Из таблицы можно сделать вывод об отсутствии влияния различных растворителей на хим. сдвиг в спектрах ЯМР <sup>15</sup>N и <sup>13</sup>C и отсутствии корреляций между хим. сдвигами в спектрах <sup>15</sup>N и константами Гаммета соответствующих заместителей (MeO, *n*-Bu, H, NO<sub>2</sub>, COOH).

Наиболее детально спектры ядерного магнитного резонанса  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{15}\text{N}$  диазониевых солей были изучены немецкими учеными Gruner и др. [20]. Ими найдена прямая корреляционная зависимость между константами  $\sigma$  Гаммета и хим. сдвигами  $\delta\text{C}^i$  в растворе ДМСО  $d_6$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Таблица 9).

Таблица 9.  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ -спектры ЯМР п-замещенных тетрафторборатных солей диазония в ацетонитриле [20]



R	Хим.сдвиги, $\delta$		
	$\text{N}^2$	$\text{C}^1$	$\text{C}^4$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	35.16	88.9	157.8
$\text{OCH}_3$	13.07	102.7	171.1
$\text{NHCOCH}_3$	-	104.1	149.8
$\text{CH}_3$	7.13	111.6	156.8
H	5.10	115.3	142.7
F	6.96	111.2	170.9
Cl	7.60	113.8	149.7
Br	8.08	114.4	139.0
I	8.68	114.6	113.8
CN	5.42	120.0	124.4
$\text{NO}_2$	6.01	121.4	155.0

Таким образом, по расположению хим. сдвига  $\text{C}^1$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно судить о наличии диазо-группы в структуре анализируемого соединения. Кроме того, неоднократно доказывалось, что данный хим. сдвиг не будет зависеть от природы диазо-аниона АСД и растворителя, в котором происходит запись спектра [19, 20] (Таблица 10)

Таблица 10. Хим.сдвиги  $C^1$  в спектрах ЯМР  $^{13}C$  АСД ( $RC_6H_4N_2^+X$ )

R	X= Cl ( $CF_3COOD$ ) [21]	X= $BF_4$ ( $SO_2$ ) [18]	X= $BF_4$ ( $CD_3CN$ ) [20] ( $DMSO-d_6$ ) [22]	X= $CF_3COO$ ( $CD_3OD$ ) [23]	АДТ ( $DMSO-d_6$ ) [24]
H		115.8	115.3 (116.1)	115.1	115.6
4- $CH_3$		109.1	111.6 (111.8)	112.4	115.4
4- $C_4H_9$			113.19 [195]		112.07
2-OMe		99.4		103.0	102.18
4-OMe		105.0	102.7 (103.3) <sup>c</sup>	103.4	103.3
2- $NO_2$		108.2	-	118.5	111.16
3- $NO_2$		-	-	-	118.31
4- $NO_2$	121.89	123.0	121.4 (122.0)	123.3	121.96
4-CN		-	120.0 (121.0)	120.8 (ацетон)	121.11
2-COOH		-	-	113.6	116.02
4-COOH	118.49	-	(120.21)	120.8	119.78
4-I	115.7	-	114.6	115.9	115.12

Итак, большое количество работ по исследованию структуры diaзониевых солей различной природы методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии позволило установить наличие тройной связи между атомами азота и определить влияния заместителей в бензольном кольце на спектральные параметры. Важно отметить, что ни в одной из опубликованных работ специально не изучалась природа связи катион–анион в diaзониевых солях.

✓ **Исследование структуры diazonиевых солей с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА)**

Ранние сообщения по исследованию структуры diazonиевых солей методами РСА в твердом состоянии обобщены в обзоре Sorriso 1972 г. [25].

Первые кристаллические решетки бензолдiazоний хлоридов и других diazonиевых солей изучены в работах Romming [26, 27] и Cygler [28]. Полученные длины связи и углы diazonиевых солей сведены в таблицу 11.

Таблица 11. Длины связи и углы фенилдiazониевых ионов  $\text{PhN}_2^+\text{X}^-$

Параметр	Romming [26, 27] X=Cl	Romming и Anderson [29] X=Br <sub>3</sub>	Cygler [28] X=BF <sub>4</sub>
N(1)-N(2)	109.7 pm	111 pm	108.3 pm
N(1)-C(1)	138.5 pm	141 pm	141.5 pm
C(1)-C(2)	137.4 pm	137 pm	137.6 pm
C(2)-C(3)	138.3 pm	145 pm	138.2 pm
C(3)-C(4)	137.6 pm	138 pm	137.6 pm
N(1)-X	323.7 pm	-	282.9 pm 283.7 pm 291.2 pm 299.6 pm
N(2)-X	322.5 pm	-	284.1 pm 294.1 pm 300.5 pm 305.6 pm
C(1)-N(1)-N(2)	180 °		179.5 °
C(1)-C(2)-C(3)	117.6 °	114 °	115.9 °
C(2)-C(3)-C(4)	119.8 °	118 °	120.5 °
C(3)-C(4)-C(5)	121.7 °	125 °	121.3 °
C(6)-C(1)-C(2)	124.8 °	131 °	126 °

Результаты таблицы 11 показывают, что NN и NC межатомные расстояния лежат в диапазоне 108-111 pm и 138-142 pm соответственно, что говорит о близости к тройной связи между атомами азота, и одинарной между C-N.

В 2004 г. Linderman и Kochi [30] привели полную картину упаковки diaзони́евых солей в кристаллической решетке (Рисунок 1).

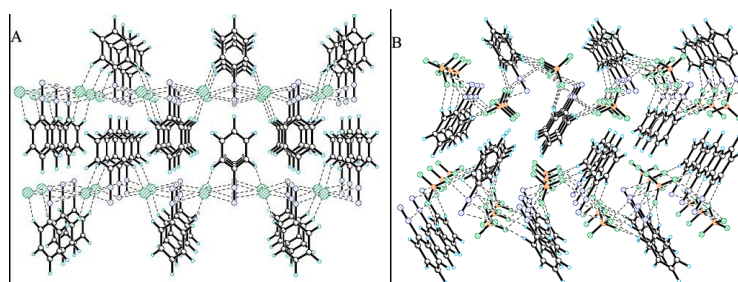


Рисунок 1. Кристаллические решетки diaзони́евых солей. А – фенилдиазоний хлорид; В – фенилдиазоний тетрафторборат.

Авторы показали, что упаковка diaзони́евых солей в кристалле определяется не только ионными взаимодействиями diaзони́евый катион-анион, но и водородными связями между анионами и о-протонами бензольного ядра, а также различными донорно-акцепторными-взаимодействиями.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мороз А.А., Белобородова И.А. Иодирование аминокантрахинонов // ЖОрХ – 1981. – 17. – 12. – 2612-2615
2. Zollinger H. Diazo Chemistry. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994
3. Anderson L.C., Steegly J.W. The Absorption Spectra of Some p-Aminoaryldiazonium Derivatives // JACS. – 1954. – 76. – 20– 5144
4. Казицина Л.А., Дзегиленко Н.Б., Упадышева А.В., Мищенко В.В., Реутов О.А. Спектры арилдиазоний хлоридов и о строении катионов диазония // Изд. АН СССР. – 1967. – 9. – 1925-1931;
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б., Птицына В.А., Реутов О.А. Электронные спектры двойных диазониевых солей двухвалентной меди и кобальта // ЖОХ. – 1963. – 33. – 10. – 3243-3248
6. Жарков И.П., Кондратенко П.А., Шрубович Е.В. Об энергетической структуре и механизме фотодиссоциации катиона диазония // Журнал прикладной спектроскопии. – 41. – 5. – 803-809
7. Aroney M., Le Fevre R.J.W., Werner R.L. Infra-Red Absorption Characteristic of Diazonium Cations // J. Chem. Soc. – 1955. – 79. – 276
8. Whetsel K.B., Hawkins G.F., Johnson F.E. The Infrared Spectra of Aryldiazonium Salts // JACS – 1956 – 78 – 3360-3363
9. Казицына Л.А., Реутов О.А., Кикоть Б.С. Инфракрасные спектры поглощения двойных солей о- и м-замещенных арилдиазонийхлоридов с хлоридами металлов // ЖОХ. – 31. – 10. – 2950-2957;
10. Казицына Л.А., Пасынкевич С.В., Кузнецова А.В., Реутов О.А. Синтез, структура и ИК-спектры арилдиазоний кадмий галидов // Изв. АН. СССР. Отд. Хим. Н. – 1962. – 10. – 1762-1767;
11. Казицына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф. Инфракрасные спектры двойных диазониевых солей // ЖФХ – 1960. – 34. – 4. – 850-855;
12. Казицына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф. Двойные диазониевые соли хлоридов двухвалентных металлов // ЖОХ – 31. – 10. – 2943-2949



13. Казицина Л.А., Кикоть Л.Д., Ашкинадзе Л.Д. Корреляция частот и интенсивностей ИК полос поглощения для хлоридов диазония с константами заместителя // Докл. АН СССР. – 1963. – 151. – 3. – 573-576
14. Казицына Л.А., Ашкинадзе Л.Д., Реутов О.А. О корреляции частот и интенсивности инфракрасных полос диазониевой группы ароматических диазосоединений с константами заместителей // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1967. – 3. – 702-703
15. Казицына Л.А., Дзегиленко Н.Б. О строении диазониевых солей органических кислот // ЖОрХ – 1967. – 4. – 12. – 2153-2155
16. Кикоть Б.С., Колесник Ю.А. О диазониевых солях арилсульфокислот // ЖОХ — 1963. – 33. – 3. – 997-1001
17. Устынюк Ю.А., Субботин О.А., Бучнева Л.М., Грузднева В.Н., Казицына Л.А. Спектры Я.М.Р.  $^{13}\text{C}$  - $^1\text{H}$  фенилдиазониевых солей и  $\sigma$ -параметры диазониевой группы. // Доклады АН СССР. – 1976. – 227. – 1. – 101-103
18. Olah G.A., Grant J.L. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Benzenediazonium Ions Indication Ambident Character // JACS. – 1975. – 97. – 1546-1548
19. Casewit C., Roberts J.D. Nitrogen -15 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Benzenediazonium Ions. Effects of Solvent, Substituent, Anion and 18-Crown-6 // JACS. – 1982. – 104. – 2875-2878
20. Gruner M., Pfeifer D., Becker H.G.O.  $^{15}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen sowie  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten para-substituierter Benzendiazoniumsalze. // J.prakt.Chem. – 1985 – 327. – 1. – 68-79
21. G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers. Waste-Free Chemistry of Diazonium Salts and Benign Separation of Coupling Products in Solid Salt Reactions // Chemistry - A European Journal. – 2002. – 8. – 6. – 1395–1406
22. Colleville, A. P.; Horan, R. A. J.; Tomkinson, N. C. O. Aryldiazonium Tetrafluoroborate Salts as Green and Efficient Coupling Partners for the Suzuki –

Miyaura Reaction: From Optimisation to Mole Scale // Org. Process Res. Dev. – 2014. – 18. – 9. – 1128–1136

23. Colas Ch., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates - Synthetic Applications // Eur. J. Org. Chem. – 1999. – 6. – 1357-1366
24. Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Whan Chi Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Org.Lett. – 2008. – Vol. 10. – № 18. – 3961-3964
25. Sorriso S. The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups. // Wiley, Chichester. – 1978. – 1. – 126
26. Romming C. Structure of the 1:1 Compound Pyridine – Iono Monochloride // Acta Chem. Scand. – 1956. – 10. – 4. – 696-698;
27. Romming C. The structure of benzene diazonium chloride // Acta Chem. Scand. – 1963. – 17 – 5. – 1444-1454
28. Cygler M., Przybylska M. The crystal structure of benzenediazonium tetrafluoroborate,  $C_6H_5N_2^+ \cdot BF_4^-$  // Can. J. Chem. – 1982. – 60. – 2852
29. Andersen O., Romming C. The crystal structure of benzenediazonium tribromide // Acta Chem. Scand. – 1962. – 16 – 8. – 1882-1889
30. Linderman S.V., Kochi J.K. Arenediazonium Salts as Versatile (meso-Ionic) Tectons. Charge-Transfer Intercalates and Clathrates in Unusual Crystalline Networks Self-Assembled with Neutral Aromatic  $\pi$ -Donors. // Crystal Growth and Design. – 2004. – 4. – 3. – 563-571

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

### Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты N-электрофилов в реакциях образования новых N-C связей

#### ✓ Реакция азо-сочетания

Реакции азосочетания являются одними из самых хорошо изученных и распространенных реакций диазониевых солей, проходящих без выделения азота. Синтетические методы, использующие реакцию азосочетания, не претерпели значительного изменения с момента открытия, однако все они все чаще используются для получения новых функциональных материалов [1]. Примерами подобных материалов являются пигменты [2, 3] и красители для текстиля [4]. Кроме того азопродукты широко используются для получения новых материалов в оптике [5, 6] и для создания фармацевтических препаратов [7-11].

Высокая активность диазониевых солей в реакциях азосочетания с фенолами позволила их применить для мечения белковых молекул [12]. Простое диазотирование сложных эфиров ПЭГ и 4-аминобензойной кислоты действием  $\text{NaNO}_2$  и трифторуксусной кислоты (Схема 1) позволяет получать стабильный раствор, пригодный для мечения тирозиновых звеньев в структуре белка.

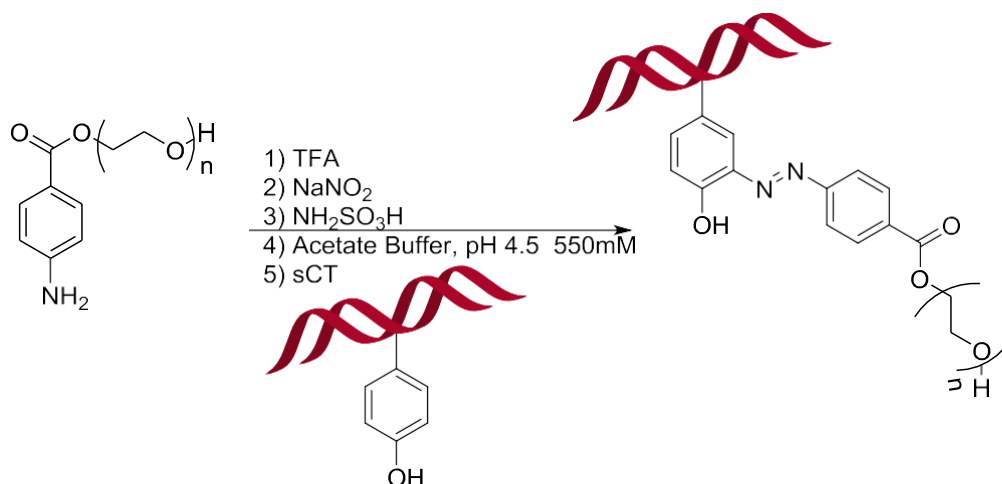


Схема 1. Диазотирование сложных эфиров ПЭГ и 4-аминобензойной кислоты действием  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$

Привлекательность азопродуктов, как маркеров для биохимических целей связана с их способностью изменять окраску в зависимости от pH-среды.

Интересным свойством азосоединений является их способность к образованию илидов. Данное свойство было использовано Н. Gan и др. [13] для получения водорастворимых эпоксидных смол, обладающих индикаторными свойствами. Азосоединения были получены в ходе реакции азосочетания АСД с модифицированной эпоксидной смолой (Схема 2), содержащей диалкиланилиновые звенья:

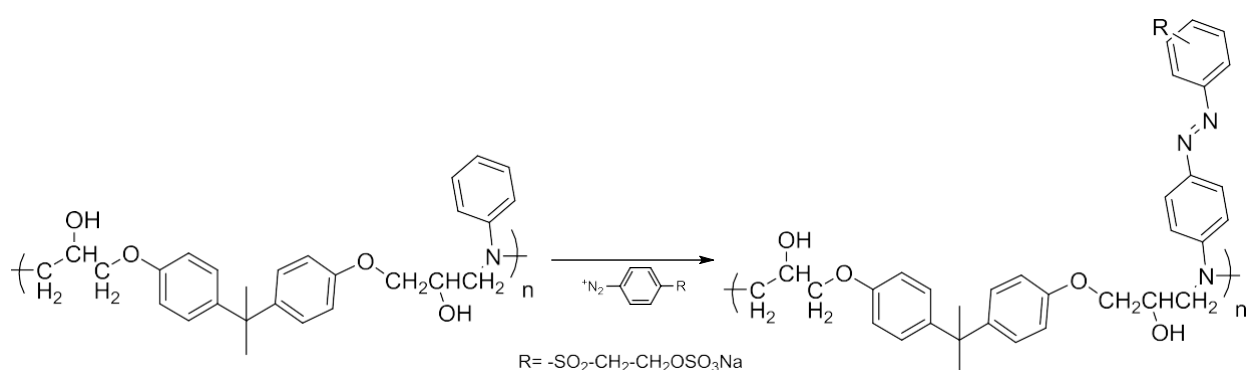
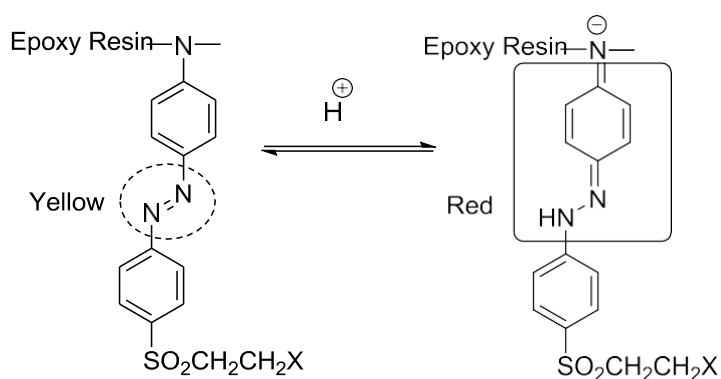


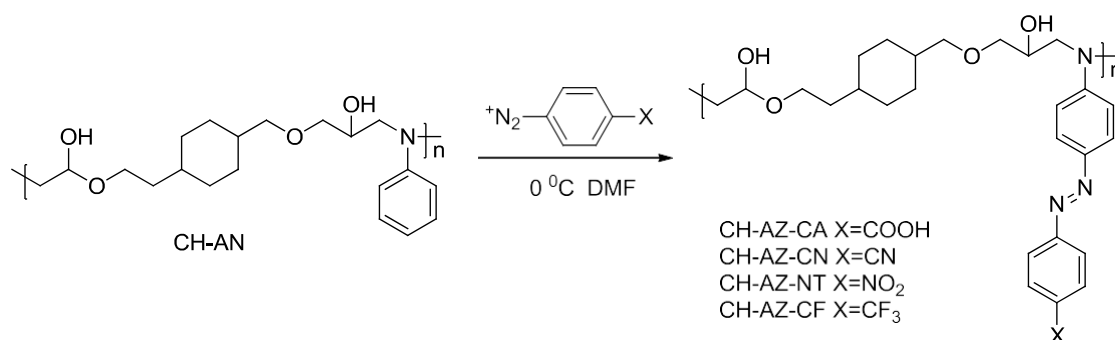
Схема 2. Азосочетание АСД с модифицированной эпоксидной смолой

Переход окраски от желтой к красной связан с образованием илида в кислой среде при присоединении протона по N=N-связи:



Эпоксидные смолы, содержащие азо-группы, являются элегантным примером «умных» материалов нового типа. Так, в работе [14] был получен ряд эпоксидных смол, содержащих азосоставляющие с различными

заместителями в 4-м положении бензольного кольца. Смолы были получены в ходе реакции азосочетания арендиазоний хлоридов с диалкиланилиновыми звеньями в структуре полимера в ДМФА:



Все азо-полимеры были охарактеризованы методами ЯМР- и УФ-спектроскопии. В результате азосочетания полимера с АСД происходит образование коллоидных частиц, имеющих строго сферическую форму и гидродинамический радиус которых равен от 140 до 237 нм. В работе показано, что при облучении сухих азо-полимерных коллоидных частиц поляризованным лазером происходит их деформация по направлению поляризации света, сопровождающаяся полным изменением сферической формы до эллиптической. Особенно этот эффект заметен, когда в структуре АСД имеется карбоксильная группа. Карбокси-группа увеличивает значение амплитуды модуляции полимера до  $113 \pm 5$  по сравнению с нитро-группой ( $38 \pm 4$ ).

Наличие азо-групп (Схема 3) в структуре также влияет и на другие свойства полимеров и материалов на их основе. Введение (4-нитрофенил)диазенильных групп в структуру полианилинов усиливает их кристалличность, увеличивает их химическую стойкость и существенно снижает газопроницаемость [15].

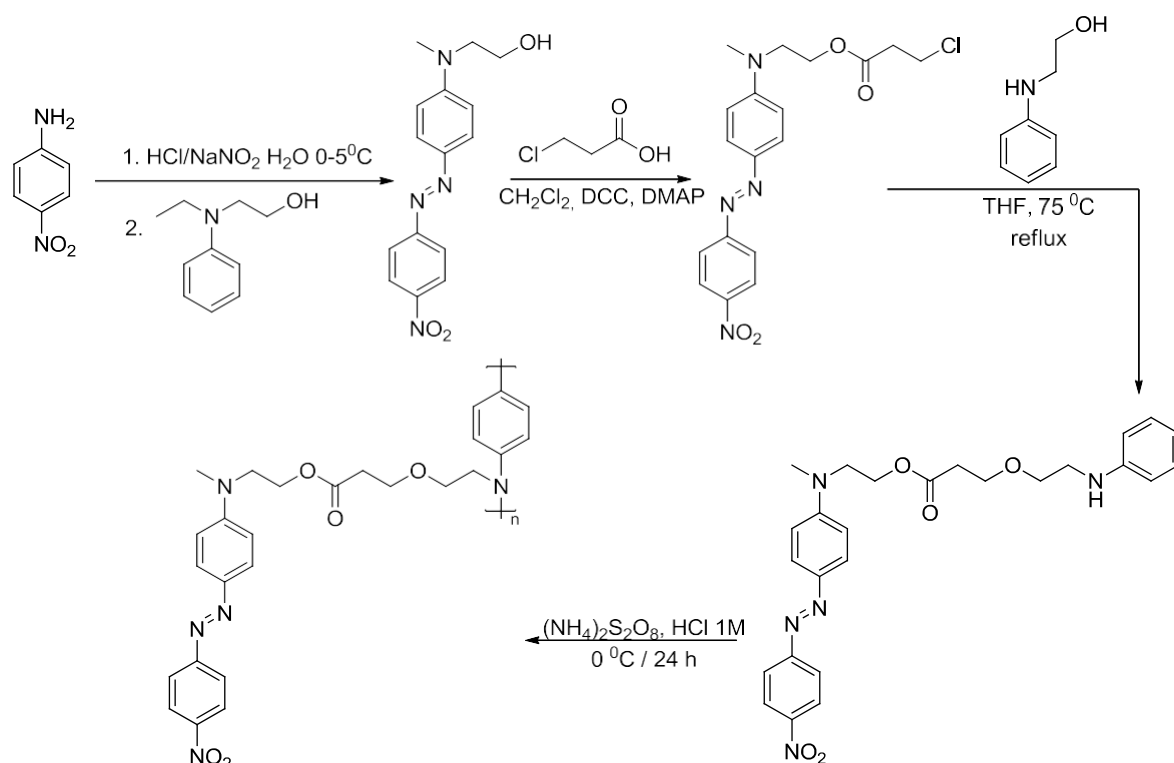


Схема 3. Синтез азо-полимера посредством диазотирования п-нитроанилина и азо-сочетания

Азокрасители, содержащие пиразольные фрагменты, имеют ярко выраженную противомикробную активность [16]. В работе ключевой стадией получения азопродуктов является диазотирование-азосочетание в водной среде (Схема 4). Особый интерес представляет тот факт, что смещение максимумов поглощения полученных азокрасителей зависит от структуры пиразольного цикла, и, в частности, от заместителей в диазониевой соли. Данное исследование открывает новые возможности в получении «умных» материалов на основе красителей с определенной локализацией максимумов поглощения.

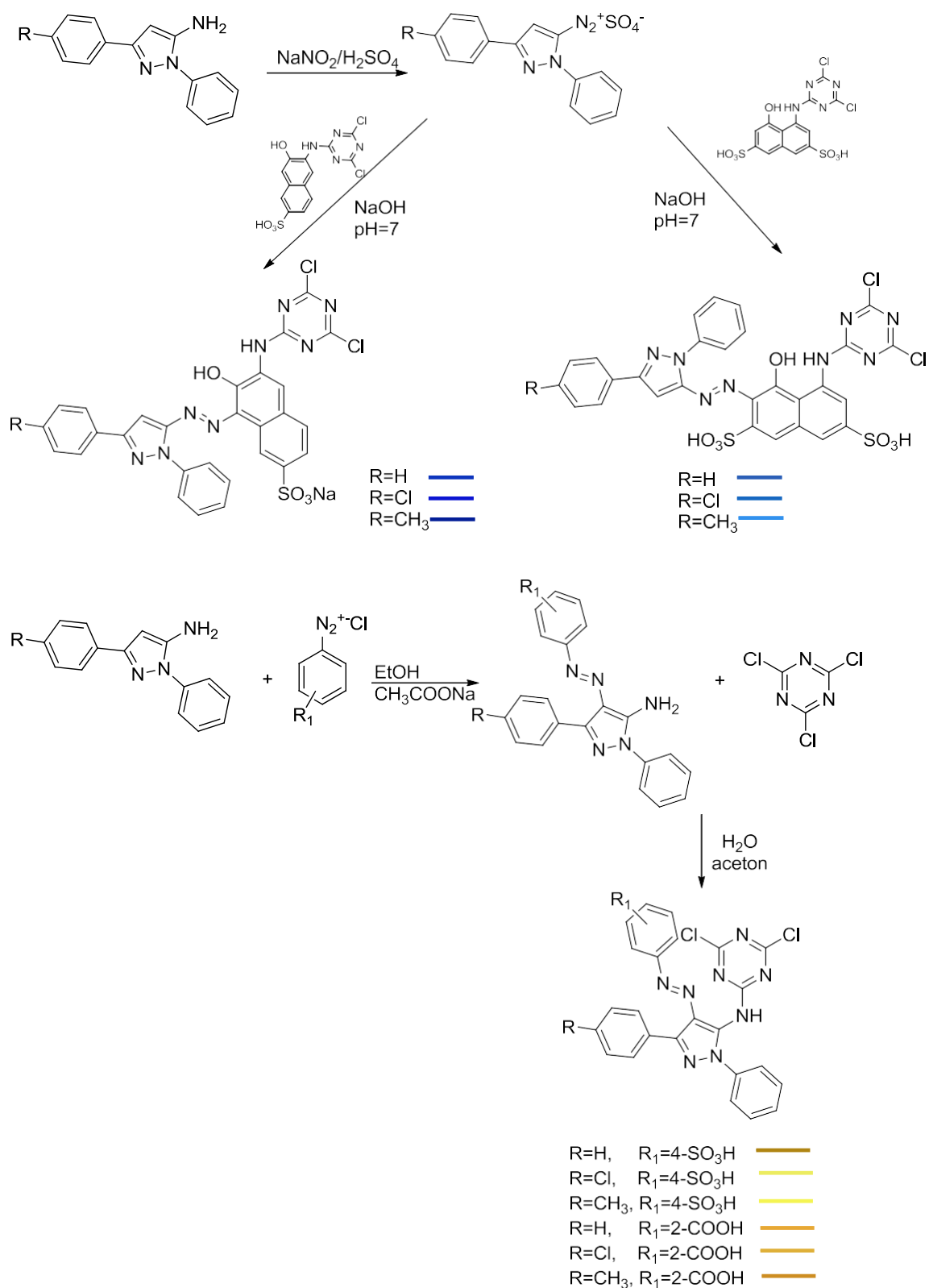
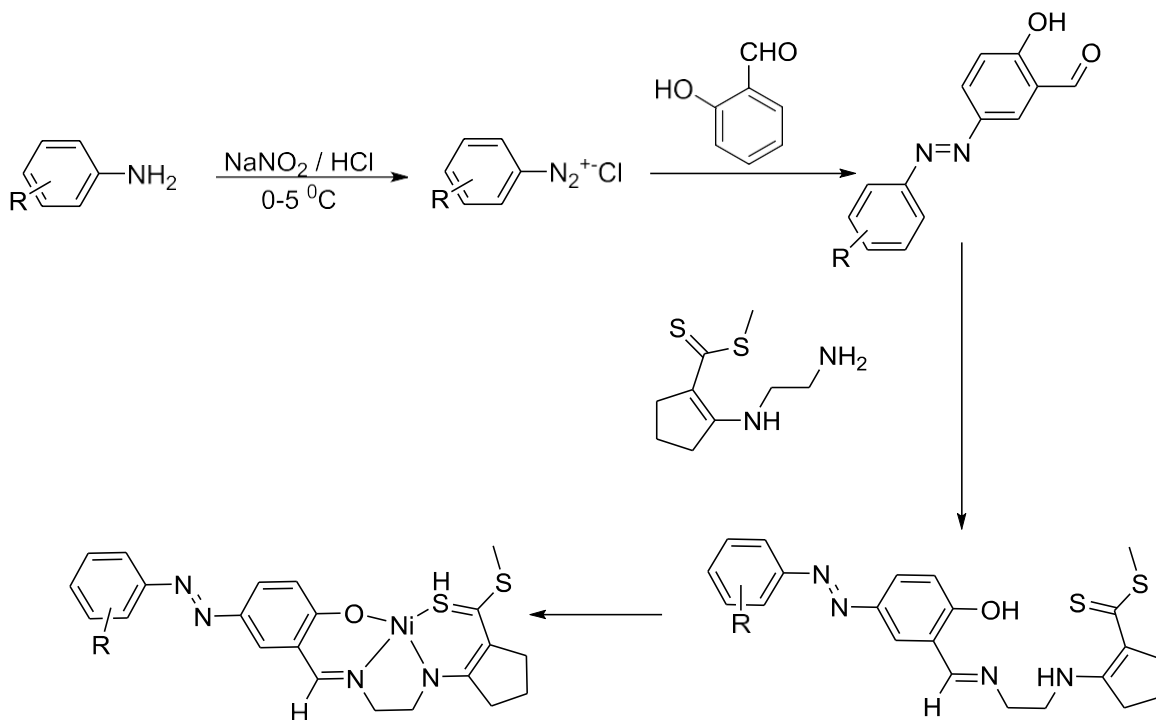


Схема 4. Синтез азокрасителей, содержащие пиразольные фрагменты

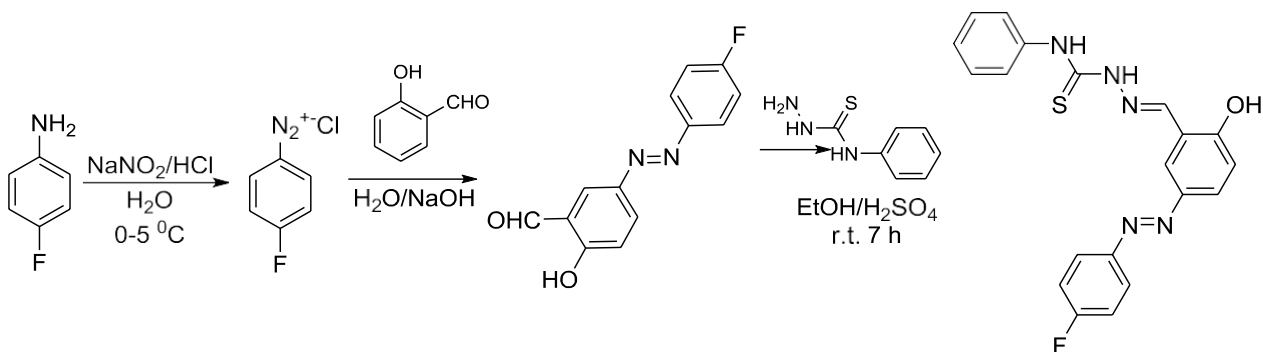
В 2013 г. группа ученых [17] получила новые хелатирующие соединения, в структуру которых входят азо-группа и аминотиленовые

группы. Промежуточной стадией в синтезе такого рода соединений является азосочетание арендиазоний хлоридов с салициловым альдегидом в водной среде:



Структура полученных несимметричных азо-содержащих оснований Шиффа была доказана методами ЯМР-, УФ-, ИК-спектроскопии и РСА.

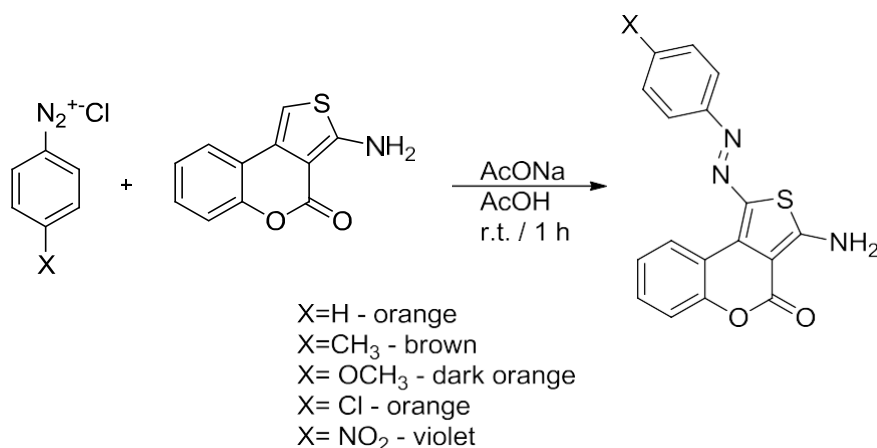
Аналогичный подход был применен в работе Yo.-A Son и др. для синтеза хелаторов [18]. Полученные хелаторы использовались как сенсорные молекулы для определения тяжелых металлов фотоколориметрическим методом ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ). Одной из ключевых стадий являлось сочетание 4-фторарендиазоний хлорида с салициловым альдегидом в щелочной среде, приводящее к образованию целевого диазо-соединения с ВЫСОКИМ ВЫХОДОМ:





Полученные хелаторы обладают высокой селективностью в определении двузарядных катионов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) в присутствии трехзарядных ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ).

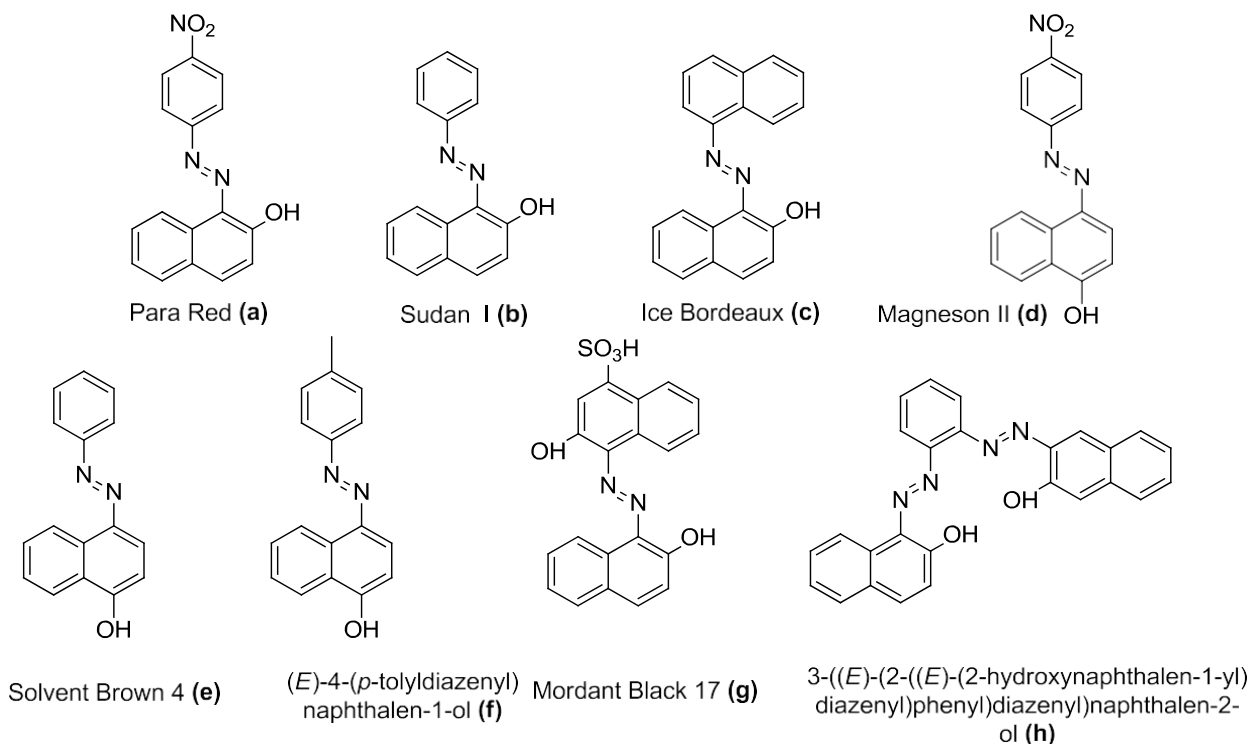
S.M. Al-Mousawi и др. [19] показали, что азопродукты, полученные на основе аминотиофена (арилазотиенохромены), обладают более яркой окраской и лучшей устойчивостью к истиранию после нанесения на полимерный материал, чем соответствующие азопродукты, полученные на основе анилинов. Более того, азосоединения на основе аминотиофена, являются предшественниками для синтеза конденсированных гетероциклических систем, которые показывают важный спектр биологических и фармакологических свойств. Синтез арилазотиенохроменов заключается в реакции азо-сочетания между 3-аминотиенохромом и соответствующей АСД в растворе уксусной кислоты при комнатной температуре:



Авторами было замечено, что батахромный сдвиг в ряду азопродуктов увеличивается в зависимости от заместителя в АСД в следующем порядке:  $\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{OCH}_3 \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{NO}_2$ .

В настоящее время существует тенденция к разработке альтернативных «зеленых» методов синтеза разнообразных классов органических соединений. Данный тренд не обошел и синтетические методы проведения реакции азосочетания.

Систематическое исследование разнообразных методов синтеза азопродуктов было проведено M.I. Velasco и др. [20]. Различные методы азосочетания апробировались на примере получения ключевых коммерчески важных красителей:



Детальному анализу подвергались следующие диазотирующие агенты:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж})/\text{HCl}(\text{ж})$ ;  $\text{HNO}_3(\text{ж})/\text{HCl}(\text{ж})$ ;  $\text{HNO}_3(\text{ж})/\text{HCl}(\text{г})$  в ацетонитриле. Полученные соли диазония *in situ* вводились в реакцию с нафтолами. Стоит отметить, что авторам удалось существенно снизить количество вводимого в реакцию ароматического амина (соотношение амин:нафтол 2:1, в отличие от традиционного 3:1). В качестве ключевых дескрипторов авторы учитывали выход продукта, время реакций, атомную, реакционную и массовую эффективность. В результате проведенных исследований был сделан вывод о том, что наиболее полно отвечает принципам «зеленой химии» система  $\text{HNO}_3(\text{ж})/\text{HCl}(\text{г})$  (Рисунок 1). Данная система позволяет получить азо-продукты с высокими выходами и, кроме того, рассчитанные показатели эффективности (атомная, реакционная, массовая, углеродная) намного превышают аналогичные значения для других исследуемых систем.

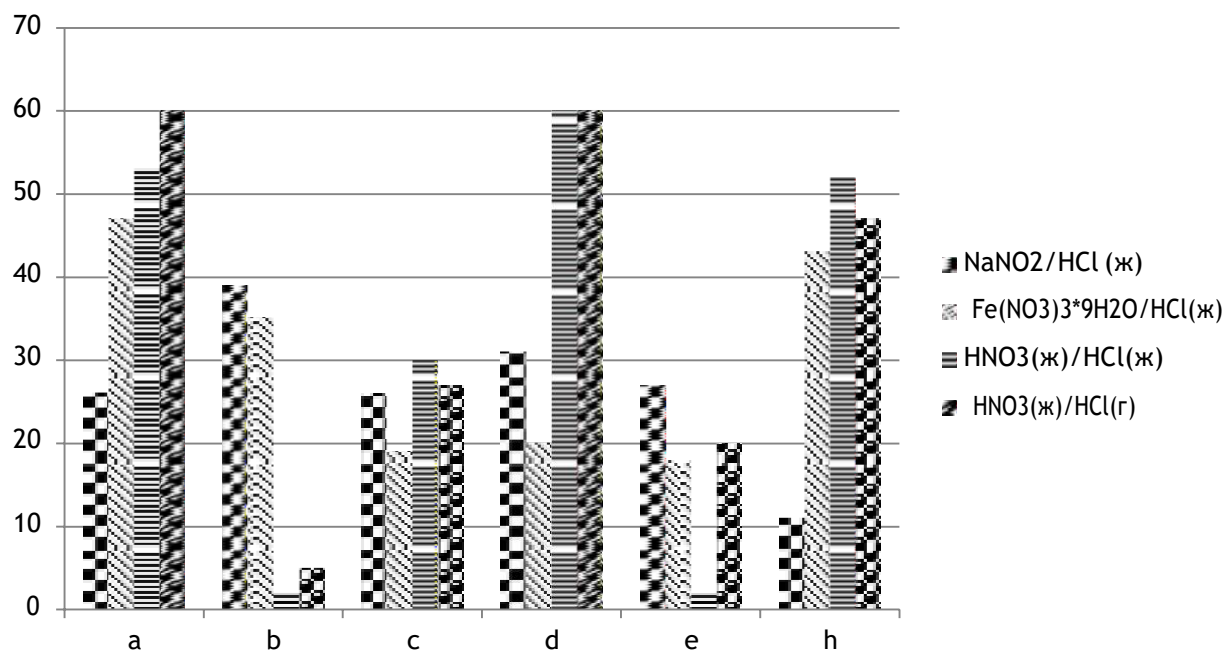
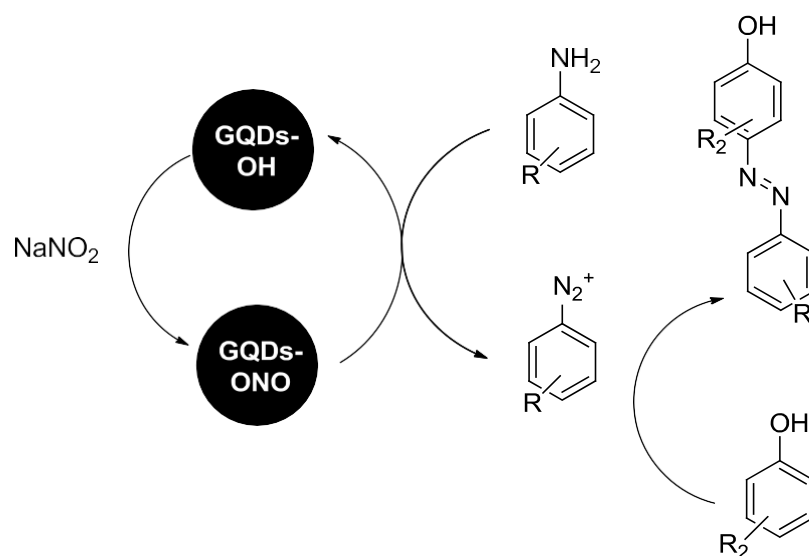


Рисунок 1 Выходы азо-продуктов синтезированных с использованием разных систем диазотирования

В последние 5 лет значительно возросло количество работ, посвященных использованию иммобилизованных реагентов для проведения процессов диазотирования с последующим азосочетанием.

Н. Valizadeh и др. [21] в качестве альтернативы традиционным алкилнитритам использовались нитрит-функционализированные квантовые точки GQDs-ONO на основе графита. Полученный материал использовался для *in situ* диазотирования-азосочетания ароматических аминов с фенолом или анилином в водной среде. Предложенный реагент позволяет проводить диазотирование в отсутствие минеральных кислот и может быть использован повторно:



Синтетическая применимость полученного реагента была продемонстрирована на широком ряде ароматических аминов. Выходы во всех превращениях приближались к количественным и были сопоставимы с выходами соответствующих азо-продуктов, полученных по традиционным методам в присутствии минеральных кислот.

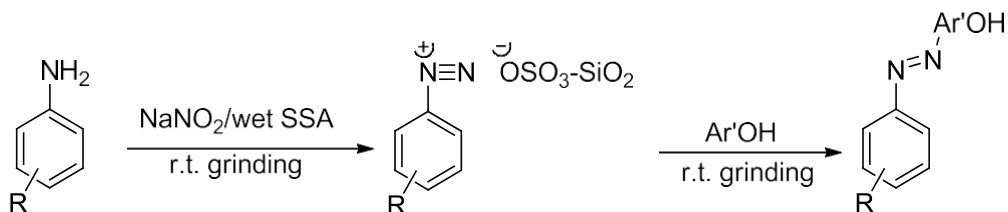
Другим альтернативным способом диазотирования-азосочетания, является диазотирование в присутствии модифицированной глины как источника аниона. В работе A.N. Chermahini и др. [22] использовали модифицированную различными металлами K10-M ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ ) глину на стадии диазотирования, далее к суспензии прибавляли 2,4-диметилфенол в результате чего происходило азосочетание с хемосорбированной на поверхности глины АСД:



Метод имеет общий характер. Стоит отметить, что авторы указывают на возможность многократного использования модифицированной глины без потери активности.

Чуть ранее была предложена методика диазотирования ароматических аминов с использованием в качестве противоиона иммобилизованной на

поверхности силикагеля серной кислоты [23]. Диазотирование-азосочетание проводилось методом простого растирания компонентов в ступке по схеме:



Авторам удалось исключить растворитель на всех стадиях процесса, что делает данный метод ярким примером использования методологии «зеленой химии».

В целом, использование иммобилизованных реагентов представляет собой весьма популярное направление в синтезе различных азокрасителей. Основное преимущество иммобилизованных реагентов заключается в возможности их рециклизации [24-26]. Однако, многие из них остаются коммерчески малодоступными и требуют специальных методов получения.

#### ✓ *Реакция взаимодействия ароматических солей диазония с C-H-кислотами*

Реакции образования C-N связи не ограничиваются процессами азосочетания с C<sub>Ar</sub>. Не менее ценными являются методы азосочетания АСД с C-H кислотами. Данная группа синтетических методов широко используется для синтеза формазановых циклов и их производных.

Формазаны и соли тетразолия используются уже более ста лет, но интерес к ним только возрастает. Изначально они использовались лишь в качестве красителей, но сейчас сфера их применения значительно расширилась, благодаря прогрессу в области методов молекулярной диагностики, аналитической химии и др [27-29].

АСД обладают высокой реакционной способностью, благодаря наличию заряженной диазо-группы, имеющей положительный заряд, что

делает эти соединения ярко-выраженными электрофилами, поэтому использование АСД в синтезе формазанов является весьма выгодным.

Исторически первым методом получения формазанового скелета была реакция АСД с арилгидразонами в присутствии оснований (Схема 5, [30]): щелочей, пиридина, ацетата натрия.

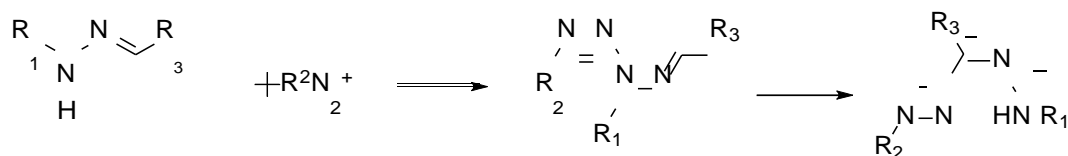
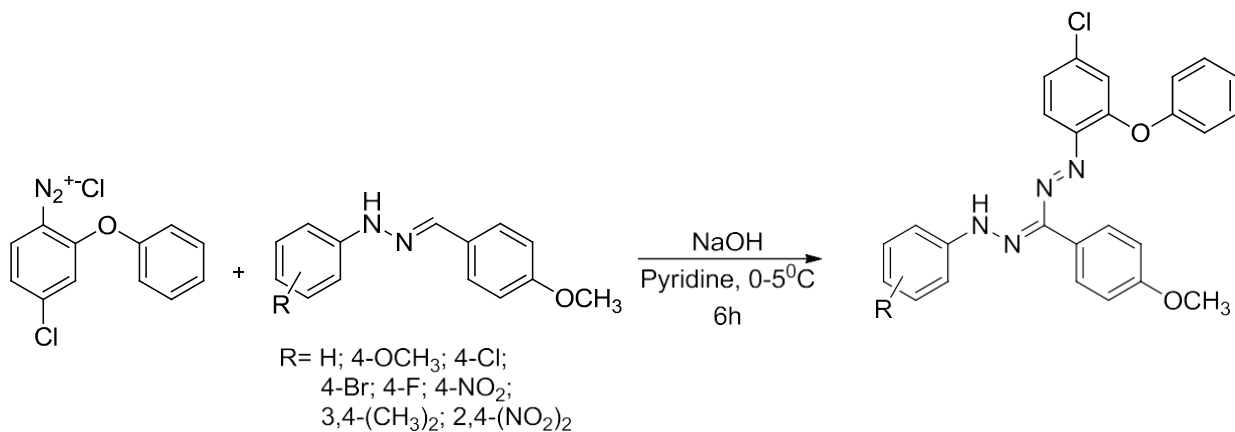


Схема 5. Синтез производных формазанов, предложенный Busch и Pfeiffer [30].

С использованием данного метода можно получить формазаны практически любого строения, содержащие в структуре различные заместители.

Формазаны обладают уникальными геометрическими характеристиками и имеют целый ряд таутомерных форм, обусловленных способностью углеродно-азотного скелета молекулы вращаться и деформироваться [27, 28]. Вследствие этого, может наблюдаться изменение свойств вещества: его цвета, температуры плавления и полярности [31].

В 2015 г на основе вышеуказанного метода были получены несимметричные формазаны с разнообразными заместителями с целью исследования структуры, пространственного строения и спектров поглощения и флуоресценции [32]:

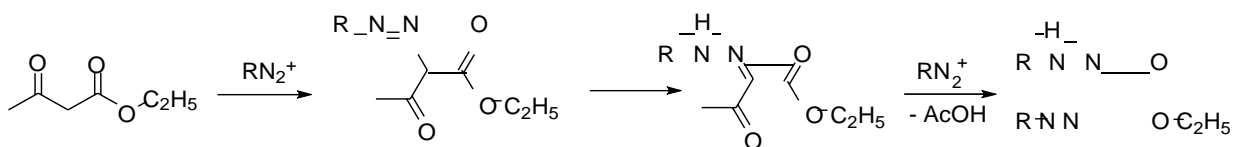


Реакция замещения  $\text{H}^+$  в замещенных фенилгидразинах на АСД протекала в щелочном растворе при пониженной температуре в течение 6 часов. Выходы соответствующих формазанов составляли 49–62 %.

Структуры формазанов характеризовались с использованием элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ЖХ-МС и РСА. Спектры поглощения всех соединений были исследованы в различных растворителях. В работе показано, что полосы поглощения формазанов слабо зависят от полярности растворителей, существенное изменение наблюдалось только за счет изменения электронных характеристик заместителей. Спектральные исследования и квантово-химические расчеты подтвердили, что в структуре формазанов между 4-мя атомами азота образуется псевдо шестичленное ароматическое кольцо за счет миграции атома водорода и водородных связей.

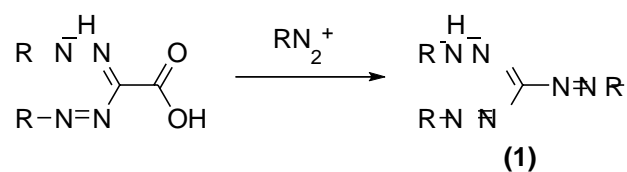
Ранее Tezcan, H. [33] было показано, что формазаны существуют в «закрытой» таутомерной форме. Кроме того, на батохромный сдвиг оказывает большое влияние донорный заместитель ( $\text{CH}_3$ , Br, и Cl) в формазане и его величина зависят от типа и положения заместителя в кольце.

Пожалуй, одним из самых важных методов в синтезе формазанов, является взаимодействие АСД с соединениями, содержащими активную метиленовую или метиновую группу. Пример реакции данного типа приведен ниже:

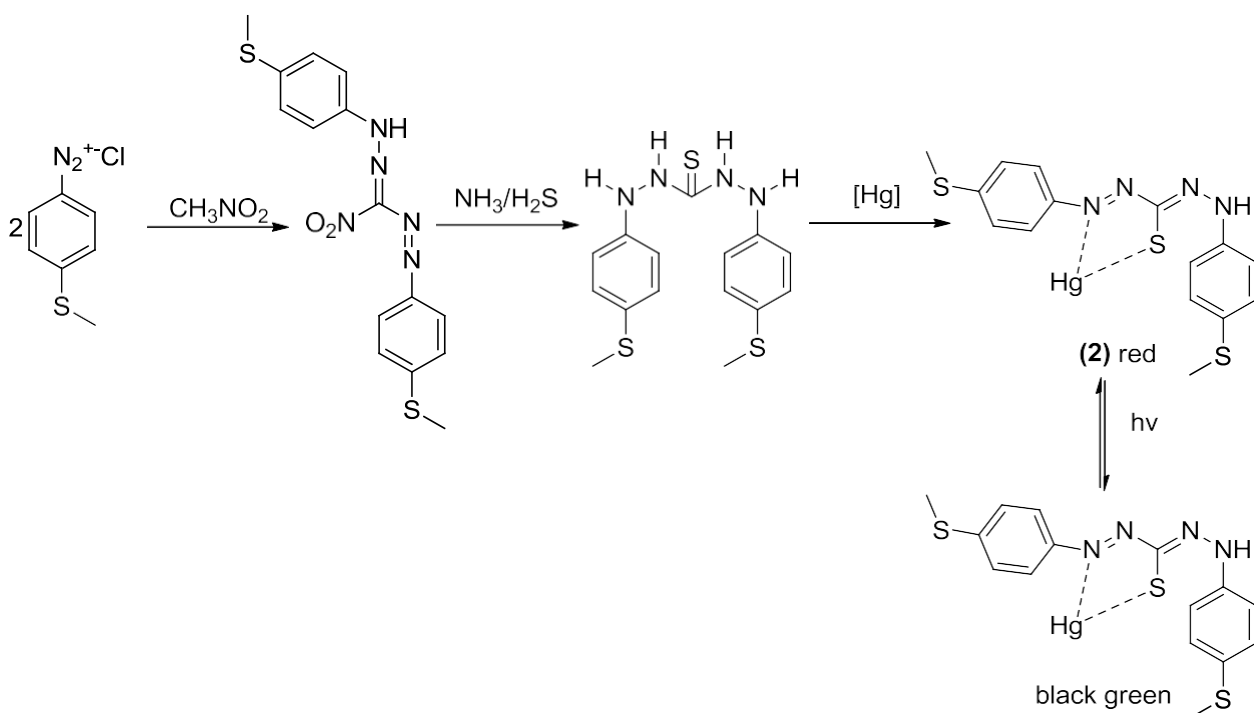


Характерной особенностью метода является образование симметричных формазанов. Этим методом легко получить формазаны с различными заместителями в третьем положении, но не все соединения, содержащие активную метиленовую группу способны реагировать с АСД с образованием формазанов. Соединения, содержащие водород, ацетильную, карбоксильную, этоксикарбонильную и бензоильную группу дают

«формазилазобензолы» (1), образующиеся в результате реакции формазана с молекулой соли диазония [34]:



Так, в 2013 г [35] впервые по описанному выше методу с использованием АСД были получены серусодержащие формазаны со структурой (2):

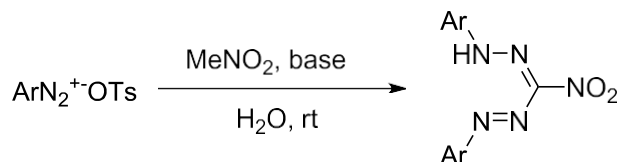


Авторы обнаружили, что серусодержащие формазаны после образования комплекса с ртутью могут менять окраску растворов от красного до темно зеленого под воздействием ультрафиолетового облучения. В работе представлены квантовые расчеты образующихся комплексов, которые хорошо коррелируют с экспериментальными УФ-спектрами.

Синтез формазанов с использованием АСД не ограничивается вышеуказанными методами. В литературе известны модификации данных подходов, предназначенные для синтеза формазанов, имеющих сложные заместители в 1,3,5-положениях.

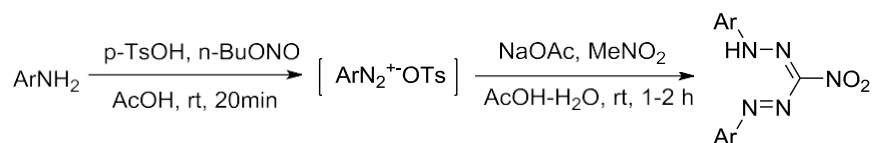


В 2016 году было показано, что стабильные арендиазоний тозилаты, способны взаимодействовать с нитрометаном в водных средах в присутствии оснований с образованием соответствующих 3-нитроформазанов с высокими выходами [36]:



Реакция заключалась в порционном добавлении АДТ к смеси нитрометана и соответствующего основания в водной среде. 3-нитроформазаны образовывались как окрашенные кристаллические осадки и отделялись простым фильтрованием и не нуждались в дополнительной очистке.

Авторы показали, что при использовании в качестве основания NaOH возможно использование эквимолекулярных количеств нитрометана, однако выход целевых формазанов существенно снижался в результате образования диазотатов и в ходе дополнительной очистки целевых продуктов. При использовании более мягкого основания NaOAc целевые продукты были получены с более высоким выходом, однако для достижения полной конверсии исходной АДТ требовались большие количества нитрометана. Также авторы показали, что синтез 3-нитроформазанов может быть осуществлен и без выделения АДТ в среде уксусной кислоты:



Разработанный метод позволяет синтезировать формазаны как с донорными, так и с акцепторными заместителями, что делает его наиболее универсальным из известных.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Diemer, V.; Leroux, F. R.; Colobert, F. Efficient and complementary methods offering access to synthetically valuable 1,2-dibromobenzenes. // *European J. Org. Chem.* - 2011. - 2. - 327–340.
2. Zollinger H. *Diazo Chemistry*. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994
3. D.R. Waring, G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes*, Plenum, New York, 1990
4. H.E. Katz, K.D. Singer, J.E. Sohn, C.W. Dirk, L.A. King, H.M. Gordon. Greatly enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in donor-acceptor organic molecules. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – 109. – 6561
5. Y. Sabi, S. Tamada, T. Iwamura, M. Oyamada, F. Bruder, R. Oster // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – 42. – 1056;
6. Z.M Chen, Y.Q. Wu, D.H. Gu, F.X. Gan. Nickel(II) and copper(II) complexes containing 2-(2-(5-substitued isoxazol-3-yl)hydrazono)-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione ligands: Synthesis, spectral and thermal characterizations // *Dyes Pigments*. – 2008. – 76. – 624-631
7. H.G. Garg, R.A. Sharma. Potential antineoplastics. I. 2-Amino-4,6-dimethyl-5-arylazopyrimidines and 1-thiocarbamoyl-3,5-diphenyl-4-arylazopyrazoles // *J. Med. Chem.* – 1969. – 12. – 6. – 1122.
8. G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs. Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes // *FEMS Microbiol. Lett.* – 1992. – 99. – 221.
9. Katritzky, A.F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed., Pergamon/Elsevier Science, Oxford, 2000.
10. J. Elguero, A.R. Katritzky, O.V. Denisko. Prototropic Tautomerism of Heterocycles: Heteroatomic Tautomerism – General Overview and Methodology // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2000. – 76. – 1-184;

11. H.D. Revanasiddappa, B. Manju. Spectrophotometric methods for the determination of ritodrine hydrochloride and its application to pharmaceutical preparations // *II Farmaco.* – 2001. – 56. – 8. – 615
12. M.W. Jones, G.Mantovani, C.A. Blindauer, S.M. Ryan, X. Wang, D.J. Brayden, D.M. Haddleton. Direct Peptide Bioconjugation/PEGylation at Tyrosine with Linear and Branched Polymeric Diazonium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. – 134. – 7406–7413
13. H.Gan, Ch.Yi. Synthesis and Characterization of a Novel Waterborne Epoxy Resin Dye Containing Diazo Sulfatoethylsulfone Chromophore // *Fibers and Polymers.* – 2015. – 16. – 1. – 17-22
14. Y.Zhou, B.Tang, X.Wang. Photoinduced deformation behavior of a series of newly synthesized epoxy-based polymers bearing push-pull azo chromophores // *Polymer.* – 2015. – 60. – 292-301.
15. S.H. Hosseinia, V. Hoshangi. Preparation of poly(2-anilinoethanol) containing azobenzene group under electrical field and its liquid crystalline properties investigation // *Polym. Adv. Technol.* – 2015. – 26. – 10–18.
16. H.F. Rizk, S.A. Ibrahim, M.A. El-Borai. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety // *Dyes and Pigments.* – 2015. – 112. – 86-92.
17. Menati, S.; Azadbakht, A.; Azadbakht, R.; Taeb, A.; Kakanejadifard, A. Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel, azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes. // *Dye. Pigment.* - 2013. - 98. - 3. - 499–506.
18. Son, Y.-A.; Kim, Y.-S.; Kim, S.-H.; Lee, D.-H. Synthesis and Characterization of Colorimetric Metal Sensing Properties Based on Azo Chromophore Moiety. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2011. - 538. - 1. - 310–319.
19. S. M. Al-Mousawi, M. Ahmed El-Apasery. Synthesis of Some Monoazo Disperse Dyes Derived from Aminothienochromene // *Molecules.* – 2013. – 18. – 8837-8844

20. Velasco, M. I.; Kinen, C. O.; Hoyos De Rossi, R.; Rossi, L. I. A green alternative to synthesize azo compounds. // *Dye. Pigment.* - 2011. - 90. - 3. - 259–264.
21. Valizadeh, H.; Shomali, A.; Nourshargh, S.; Mohammad-Rezaei, R. Carboxyl and nitrite functionalized graphene quantum dots as a highly active reagent and catalyst for rapid diazotization reaction and synthesis of azo-dyes under solvent-free conditions. // *Dye. Pigment.* - 2015. - 113. - 522–528.
22. Chermahini, A. N.; Doukheh, M.; Hassan, H. Z.; Bostanian, M. Application of modified clays in diazotization and azo coupling reactions in water. // *J. Ind. Eng. Chem.* - 2012. - 18. - 2. - 826–833.
23. Zarei, A.R. Hajipour, L. Khazdooz, B.F. Mirjalili, A.N. Chermahini. Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions // *Dyes and Pigments.* – 2009. – 81. – 3. – 240–244
24. Safari, J.; Zarnegar, Z. An environmentally friendly approach to the green synthesis of azo dyes in the presence of magnetic solid acid catalysts. // *RSC Adv.* - 2015. - 5. - 23. - 17738–17745.
25. Bamoniri, N. Moshtael-Arani. Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsulated-silica supported boron trifluoride as a novel heterogeneous solid acid for solvent-free synthesis of arylazo-1-naphthol derivatives // *RSC Adv.* - 2015. - 5. - 22. - 16911-16920.
26. Marshall, N.; Locklin, J. Reductive electrografting of benzene (p-bisdiazonium hexafluorophosphate): A simple and effective protocol for creating diazonium-functionalized thin films. // *Langmuir* - 2011. - 27. - 21. - 13367–13373.
27. W. Nineham. The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts// *Chem. Rev.* – 1955 – 55 – 355 – 483.
28. J. B. Gilroy, P.O. Otieno, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.G. Hicks. Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of  $\beta$ -Diketimine Ligands// *Inorg. Chem.* – 2008 – 47 – 1279-1286.

29. Buzykin, B. I. Formazans in the synthesis of heterocycles. II. Synthesis of azines. // Chem. Heterocycl. Compd. - 2010. - 46. - 9. - 1043–1062.
30. U. Busch, H. Pfeiffer. Über den Reaktions-Mechanismus der Formazyl-Bildung // Ber. – 1926 – 59 – 1162-1165
31. Haixser, D. Jerchel, R. Kuhn. Über die Rot  $\rightleftharpoons$  Gelb-Umlagerung von Formazanen im Licht; Grenzfragen von Mesomerie und Isomerie// Chem. Ber. – 1949 – 82 – 6 – 515
32. Turkoglu, G.; Berber, H.; Kani, I. Synthesis, crystal structure, optical and electrochemical properties of novel diphenylether-based formazan derivatives. // New J. Chem. - 2015. - 39. - 4. - 2728–2740
33. Tezcan, H.; Tokay, N. Synthesis, spectroscopy, and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans. // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2010. - 75. - 1. - 54–60
34. E. Bamberger. Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf  $\beta$ -Ketonsäuren// Ber. – 1892 – 25 – 2 – 3547
35. Von Eschwege, K. G. Synthesis and kinetics of electronically altered photochromic dithizonatophenylmercury(II) complexes. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. - 2013. - 252. - 159–166
36. Petunin, P.V., Valiev, R.R., Kalinin, R.G., Trusova, M.E., Zhdankin, V.V., Postnikov, P.S. General and simple method for the synthesis of 3-nitroformazan using arenediazonium tosylates. // Current Organic Synthesis, 2016. – 13. – 4. – 623-628

## **Ароматические соли диазония как синтетические эквиваленты C-электрофилов в реакциях образования новых C-Hal, C-Het, C-C связей**

Диазо-группа является признанным лидером среди традиционных легко уходящих групп. Активность диазо-группы в реакциях замещения превышает таковую даже у иодониевых солей, традиционно считающихся супер-нуклеофугами [1, 2]. Данный факт обуславливает широкое использование диазониевых солей как одного из основных синтетических эквивалентов электрофилов.

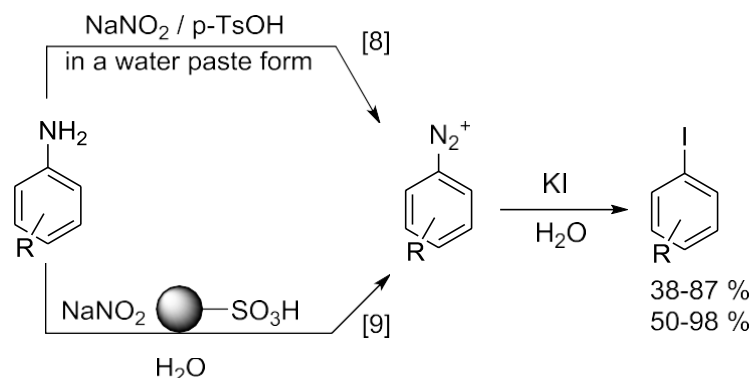
### **✓ Реакция галогенирования ароматических солей диазония**

Одним из первых и, пожалуй, наиболее хорошо изученных превращений АСД с выделением азота является реакция галогенирования [3].

Наиболее распространенным является замещение диазо-группы на атом иода. В первую очередь это связано с тем, что дediaзонирование-иодирование протекает в мягких условиях без использования металл-содержащих катализаторов. Немаловажным является то, что сами иодарены являются важным классом органических соединений, так как могут выступать в качестве промежуточных соединений [4, 5] и сами представляют практический интерес в фармацевтической отрасли [6, 7].

В настоящее время, в рамках диазотирования-иодирования разрабатываются все больше методов отвечающих принципам «зеленой химии».

В цикле работ профессора Филимонова В.Д. и со-авторов были разработаны «зеленые» one-pot методы диазотирования-иодирования анилинов [8, 9]:

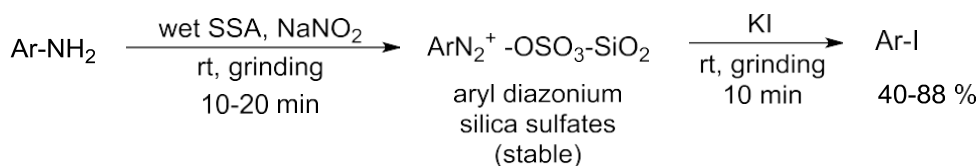


Авторы предложили несколько методов диазотирования ароматических аминов нитритом натрия в присутствии *p*-TsOH и небольшого количества воды [8], с использованием иммобилизованных кислот (сульфокатионит) [9].

Во всех работах к получающимся АСД добавляют KI, что приводит к образованию соответствующих арилиодидов с выходами от умеренных до высоких. Авторам удалось полностью избежать использования органических растворителей и сильных минеральных кислот.

Кроме того, используемый сульфокатионит может быть легко рециклизован. Хотя в некоторых случаях использование подобной кислоты на полимерной подложке существенно увеличивает время реакции по сравнению с другими методами диазотирования-иодирования, простота ее отделения, рециклизуемость и отсутствие кислотосодержащих отходов делает данный метод одним из самых ярких примеров получения иодаренов в условиях «зеленой химии».

Еще одним ярким примером использования иммобилизованных кислот является работа Zarei, где для диазотирования использовалась силика сульфокислота [10], и при дальнейшем добавлении KI образуются соответствующие иодарены:



Позднее, в своей работе J. Isaad [11] предложил использовать для диазотирования магнитоуправляемые наночастицы с привитым на поверхность пирролидоном ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SILnP}$ ) (Схема 1). В результате процесса диазотирования авторами были получены соответствующие сульфаты арендиазония, связанные с поверхностью наночастиц электростатическими взаимодействиями. Данные соли диазония могут быть выделены с использованием методов магнитной сепарации или введены в *in situ* реакцию иодирования.

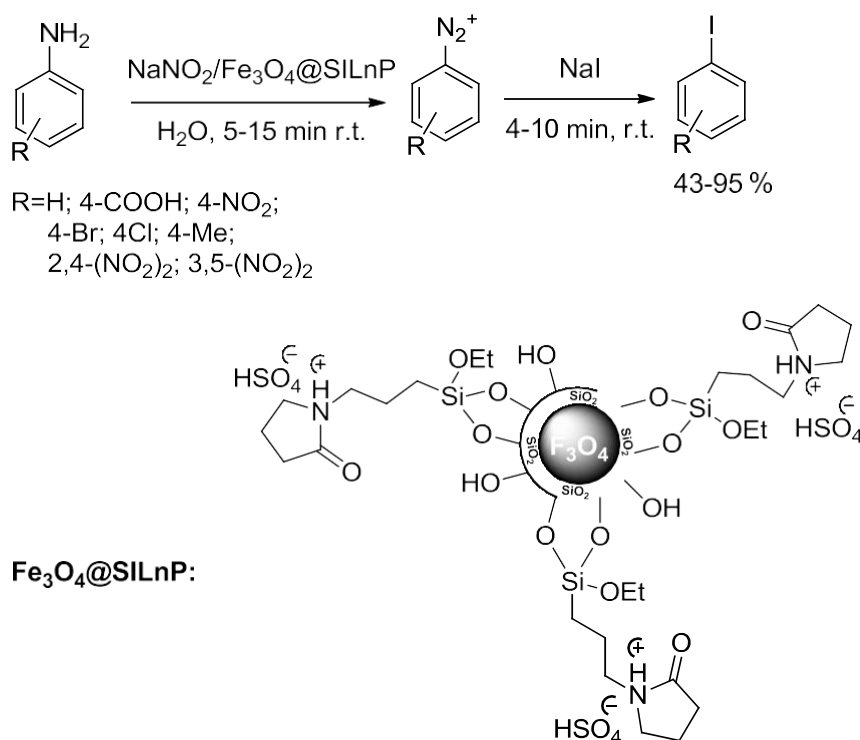
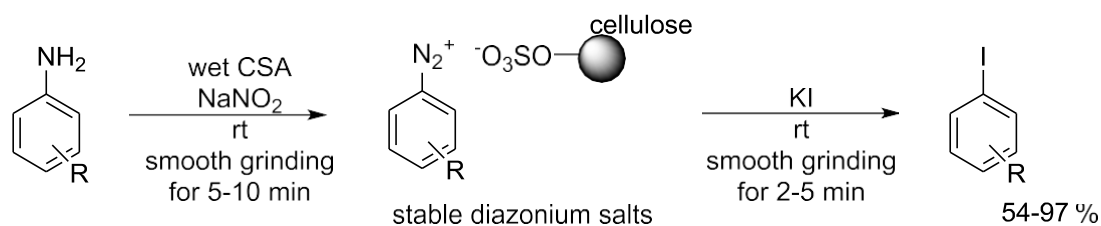


Схема 1. Диазотирование ароматических аминов с использованием магнитоуправляемых наночастиц с привитым на поверхность пирролидоном ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SILnP}$ )

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SILnP}$  можно использовать многократно без снижения активности, что проиллюстрировано на примере 4-нитроанилина [11]. Было проведено 6-ти кратное диазотирование-иодирование и показано, что выход целевого 4-иоднитробензола в первом цикле составил 83 %, а после 6-го – 79 %.



Nemati, F и со-авторы показали возможность использования биodeградируемой сульфированной целлюлозы в качестве кислоты в аналогичных условиях [12]:



Важным преимуществом используемого реагента является возможность рециклизации.

Еще один яркий пример синтетического метода получения арилиодидов через диазотирование, удовлетворяющий принципам «зеленой химии» был описан в работе [13]. Авторы показали, что система  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  обладает достаточной кислотностью для диазотирования ароматических аминов (Схема 2). Однако, сила угольной кислоты не позволяет в полной мере подавить побочные процессы образования триазенов, что существенно влияет на выход целевых продуктов.

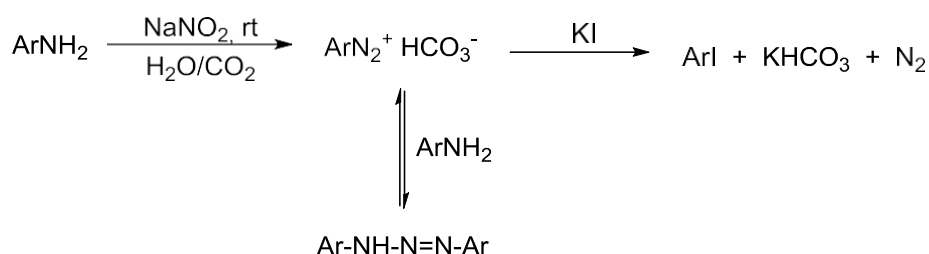


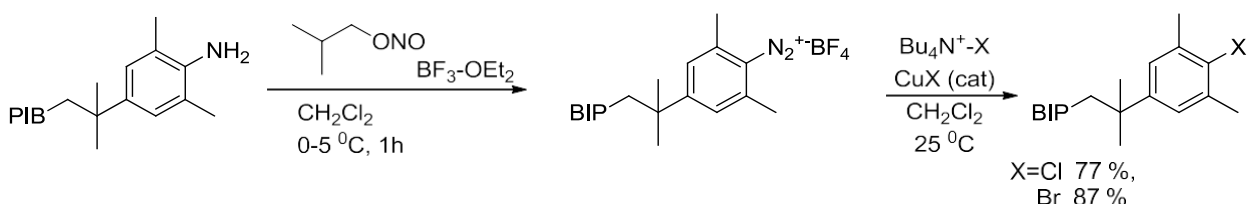
Схема 2. Диазотиование ароматических аминов системой  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  с последующим иодированием или азо-сочетанием

Не менее остро стоит вопрос введения атомов Br и Cl в ароматическое кольцо. Самым распространённым методом для бромирования и хлорирования является реакция Зандмейера [14, 15] - диазотирование ароматического амина и замещение диазо-группы на галоген в присутствии солей меди. Наличие в реакционной массе катализаторов и реагентов на

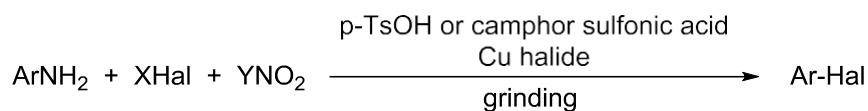
основе меди не позволяет проводить процессы согласно требованиям «зеленой химии». Более того, остатки катализатора загрязняют целевой продукт, а их удаление требует дополнительных стадий очистки. Несмотря на очевидные недостатки, реакция Зандмейера долго время оставалась «золотым» стандартом для непрямого галогенирования аренов.

В целом, на реакции Зандмейера основано огромное количество синтетических методов получения бром- и хлораренов

Так, например, реакция Зандмейера может быть успешно применена для модификации функциональных полимеров [16]. Авторами предложен удобный метод синтеза полиизобутилен-производных арендиазоний тетрафторборатов через диазотирование соответствующего ароматического амина в хлористом метиле. Полученная соль диазония полимерного строения вступала в реакции хлорирования и бромирования по Зандмейеру. Проведение процессов в хлористом метиле требует использования соответствующих галогенидов тетрабутиламмония, которые выступают, в том числе, и катализаторами межфазного переноса для галогенидов меди:



В работе профессора Ki-Whan Chi и др. [17, 18] описано использование арендиазоний тозилатов и камфорсульфатов для получения арилбромидов и хлоридов в отсутствие растворителя:



XHal = Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, BnEt<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

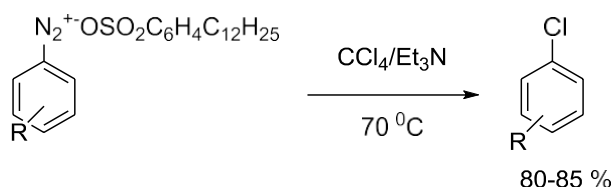
YNO<sub>2</sub> = t-BuONO, NaNO<sub>2</sub>

Cu halide = CuBr<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>

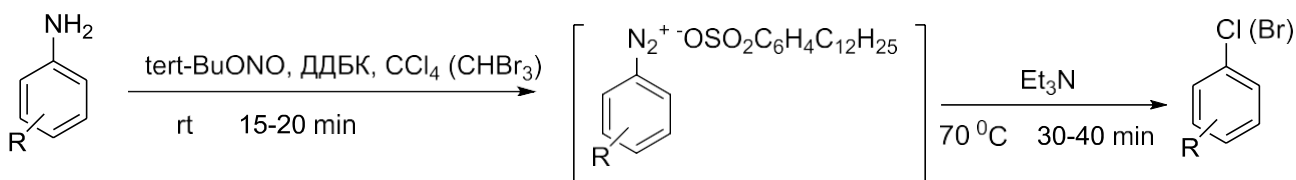
Было показано, что в случае галогенирования арендиазоний тозилатов, большую роль играет выбор источника галогенида [18]. Так, выходы соответствующих бромпроизводных в присутствии бромида натрия составляют 0-65 %, а при использовании тетрабутиламмоний бромида – 45-87 %. Позднее, на примере галогенирования арендиазоний камфорсульфатов [17], авторы показали, что определяющее влияние на выход целевых продуктов оказывают галогениды меди.

В 2012 году была показана возможность проведения реакций бромо- и хлородиазонирования в среде бромформа и четыреххлористого углерода соответственно [19]. Авторами использовался новый тип диазониевых солей, имеющих в качестве противоиона остаток додецилбензол сульфокислоты. Данные ароматические соли диазония обладают липофильными свойствами и способны растворяться в неполярных растворителях, таких как бензол, гексан, хлороформ, бромформ и четыреххлористый углерод.

В качестве катализатора данного превращения, авторы использовали триэтиламин, реакция протекала при 70 °С по общей схеме:

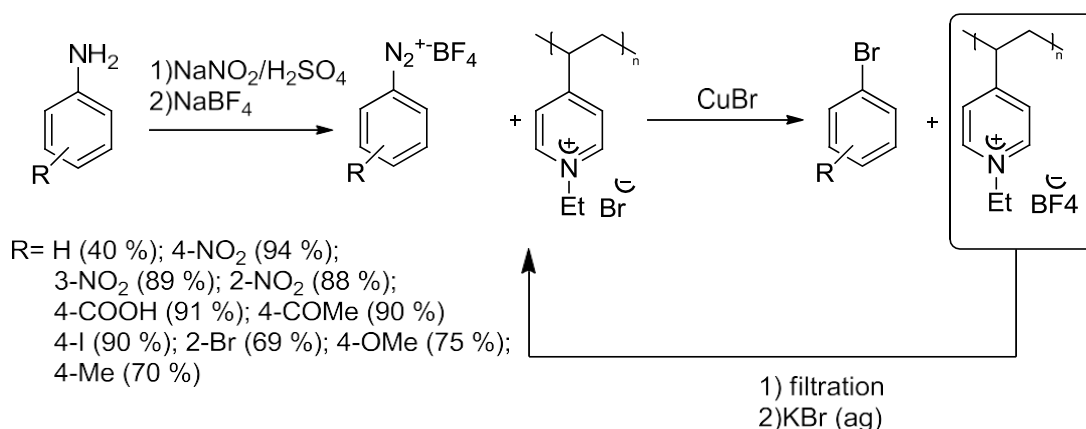


Кроме того, авторы показали возможность проведения процесса, как в четыреххлористом углероде, так и в бромформе и без промежуточного выделения арендиазоний додецилбензолсульфонатов:



Большой привлекательностью для проведения реакций бромодиазонирования обладают рециклизуемые реагенты. Так, в работе К. Zarchi и др. [20] предложено использовать для бромирования арендиазоний

тетрафторборатов полимерный рециклизуемый реагент как источник бромид-иона:

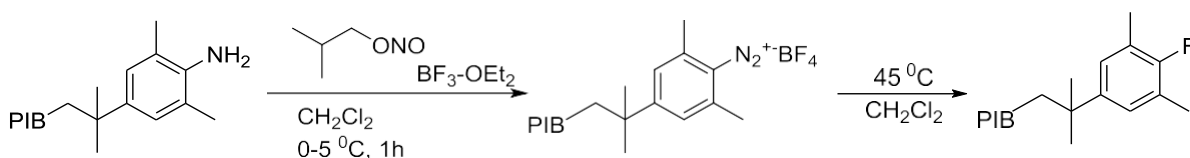


В качестве субстратов выступают АСД с донорными и акцепторными заместителями, реакция имеет общий характер. Выходы целевых бромидов колеблются от умеренных до количественных. Кроме того, в работе демонстрируется возможность многократного использования поли(4-винил)пиридина, при этом выходы продуктов значительно не снижались. Так, например, для 4-нитробензолдiazоний тетрафторбораты выход снизился на 2% после 6 циклов использования катализатора.

Одной из наиболее важных проблем галоиддediazonирования АСД является замещение диазо-группы на фтор. Нуклеофильность фторид-аниона не позволяет провести процесс напрямую. Именно поэтому одним из основных методов фтородediazonирования остается метод Шимана.

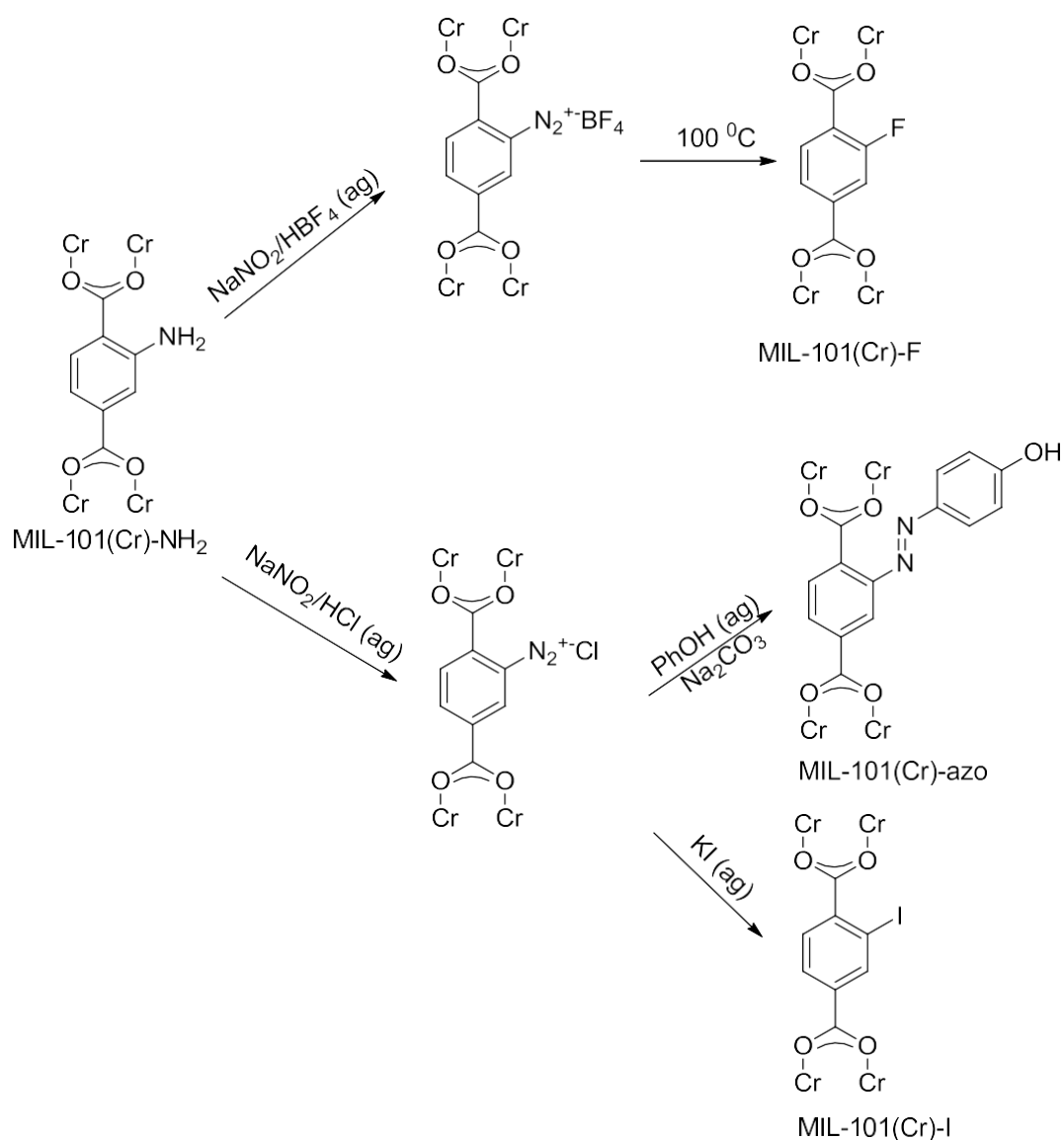
Метод Шимана заключается в длительном кипячении арендiazоний тетрафторборатов в высококипящих растворителях [3]. Основным недостатком данной реакции является большое количество побочных продуктов, напрямую связанных с термическим разложением диазо-соединений [21-23].

Реакция фторирования АСД методом Шимана легла в основу получения олигомера полиизобутилена (PIB) [16]:



В работе, кроме фторирования, обсуждаются процессы иодирования, азидинирования, реакция Хека, и восстановления АСД полимерной структуры.. Более детально в работе исследован вопрос фторирования при термическом разложении арендиазоний тетрафторборатов полимерной структуры в разных растворителях и сделан вывод, что наиболее оптимальным с точки зрения кинетических параметров реакции является хлористый метилен или гексан при температурах 45-50 °С.

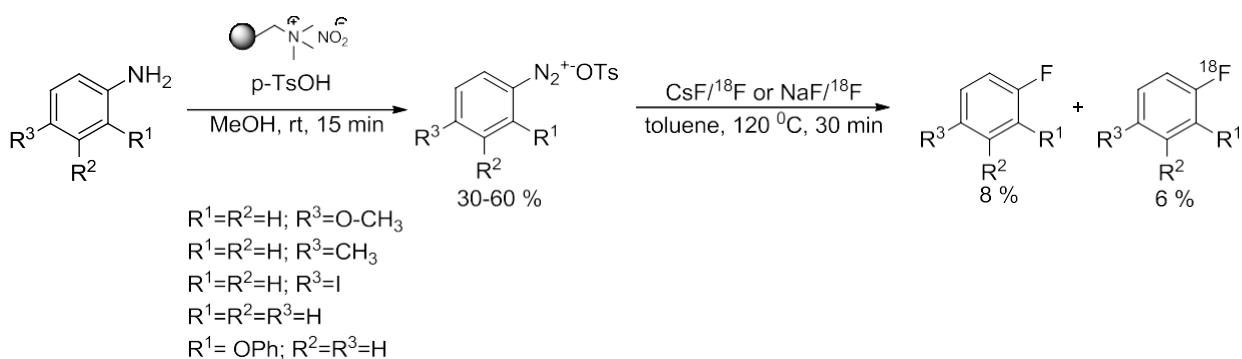
На основе реакции Шимана удалось разработать новый удобный синтез модифицированных металл-органических структур (MOFs) [24], содержащих атом фтора. Данные материалы отличаются большим количеством пор на поверхности, что обуславливает более эффективную сорбцию CO<sub>2</sub> по сравнению с исходным материалом:



Как показано на схеме выше, авторам удалось получить ряд MOFs, отличающихся лучшими физико-химическими свойствами по сравнению с исходным материалом.

Ключевой областью применения фтораренов является ПЭТ-диагностика с использованием  $^{18}\text{F}$  в качестве метки. Методы введения фтора в структуру органического соединения должны отличаться быстротой, эффективностью и обеспечивать достаточно высокий радиохимический выход [25-28].

Одна из последних разработок в синтезе  $^{18}\text{F}$ -органических соединений предполагает последовательное получение стабильных арендиазоний тозилатов и далее нуклеофильное замещение на  $^{18}\text{F}$ , источником которого служит система  $\text{CsF}/^{18}\text{F}$  или  $\text{NaF}/^{18}\text{F}$  [29]:



Радиохимический выход меченных продуктов по предложенной схеме достаточно высоки.

Достаточно неожиданным было проведенное в 2008 г исследование по галоид- и азиодедиазонированию арендиазоний тетрафторборатов в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] действием TMS-галоидов и TMS-азида (Схема 3) [30]. Авторы обнаружили, что реакция дедиазонирования 2,4,6-триметиларилдиазоний тетрафторбората приводила к образованию соответствующего фтор-производного 56% выходом. При использовании других производных бензольдиазоний тетрафторбората выход не превышал 8-10%.

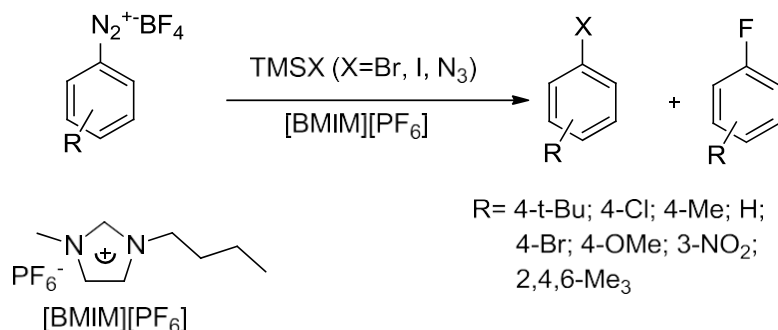


Схема 3. Галоид- и азиодедиазонирование арендиазоний тетрафторборатов в ионной жидкости

К сожалению, авторам не удалось интерпретировать данный результат с точки зрения эффектов заместителей. Несмотря на попытки и большое количество экспериментального материала, авторам не удалось направить реакцию в сторону получения широкого ряда фторпроизводных.

### ✓ *Реакция азидинирования ароматических солей диазония*

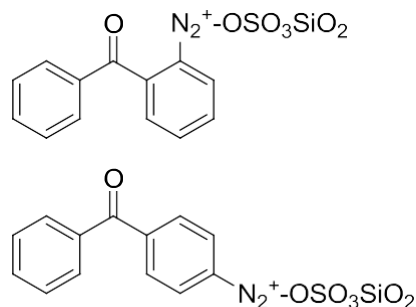
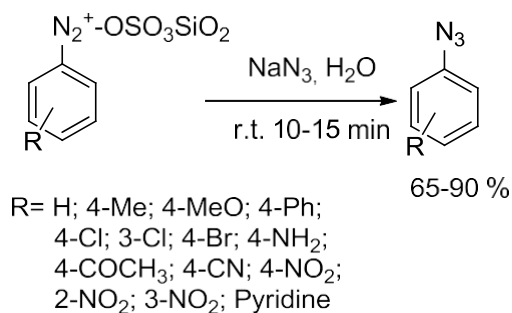
Арилазиды являются ценными промежуточными продуктами в органическом синтезе и молекулярной биологии [31-34]. Арилазиды используются как эквиваленты первичных аминов в реакции Штаудингера [35, 36]; благодаря их фотолитическим свойствам, азиды представляют интерес как реагенты для фотоаффинного мечения [37-39]. Очень полезными являются реакции циклоприсоединения азидов к ацетиленам под действием солей меди с образованием 1,4- или 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов [40-42], и к цианидам с образованием тетразолов [43]. Показано также, что фотореакции ароматических азидов приводят к иммобилизации органических радикалов к углеродным поверхностям [44, 45]

Арилазиды могут быть получены из соответствующих арилгалогенидов [46, 47], гидразинов [48], триазенов [49] или бороновых кислот [50]. Однако самым перспективным субстратом для синтеза арилазидов являются АСД, так как образующиеся продукты не требуют дополнительной очистки, синтез проходит в мягких условиях и, часто, не требует повышенных температур и добавок катализаторов.

Получение арилазидов в воде без применения дополнительных катализаторов стало возможным благодаря появлению стабильных, но при этом обладающих высокой реакционной способностью АСД.

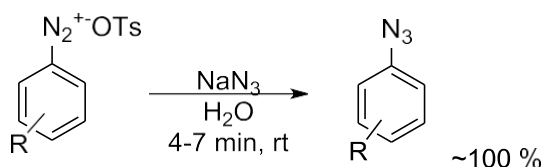
Арендiazоний силикасульфаты в присутствии азидата натрия за 10-15 минут способны превращаться в арилазиды с высокими выходами [51]:





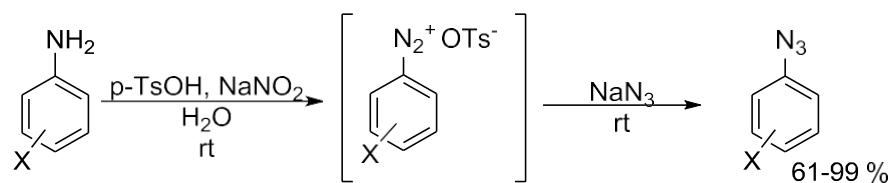
Однако, выделение и очистка полученных по данному методу арилазидов несколько затруднено необходимостью отделения силикасульфокислоты.

Эти сложности можно избежать, если использовать арендиазоний тозилаты в качестве исходных субстратов. Так, было показано [52], что при азидо-дедиазонировании арендиазоний тозилатов в водной среде образование соответствующих ароматических азидов с количественными выходами происходит за несколько минут по общей схеме:



Полученные в ходе реакции ароматические азиды не нуждаются в дополнительной очистке, и просто отфильтровываются на фильтре.

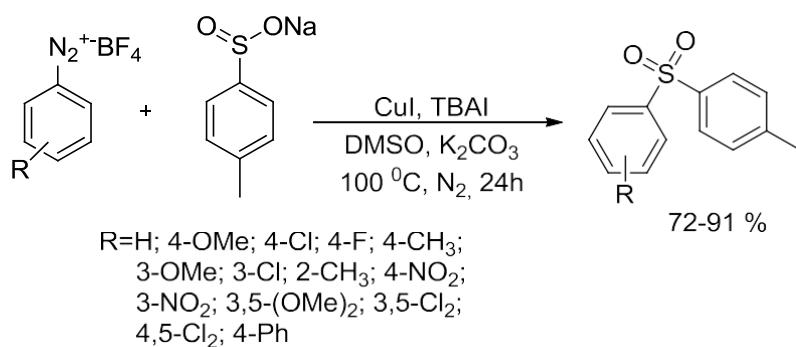
Авторы, так же показали возможность получения азидов из ароматических аминов [52], без промежуточного выделения арендиазоний тозилатов. Реакция диазотирования проводится в воде с использованием нитрита натрия и после полной конверсии исходного амина добавляется азид натрия:



**✓ Реакция образования C-S связи с использованием ароматических солей диазония**

Образование связи C-S является одной из наименее исследованных областей химии солей диазония. Вместе с тем, серосодержащие производные аренов являются важными субстратами для получения биологически-активных веществ [53, 54].

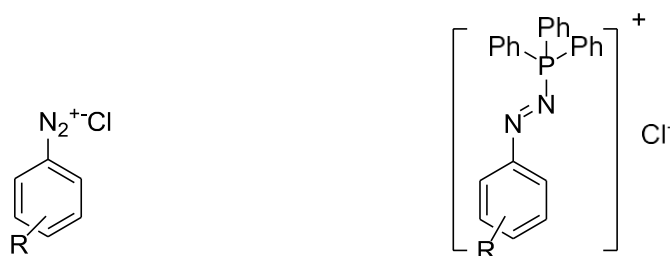
В 2015 г был предложен достаточно простой способ образования новой C-S-связи в ходе реакции дедиазонирования с участием арендиазоний тетрафторборатов. S. H. Gund и авторы [55] разработали метод синтеза арилсульфонов в присутствии CuI и TBAI в среде ДМСО при температуре 100 °С:



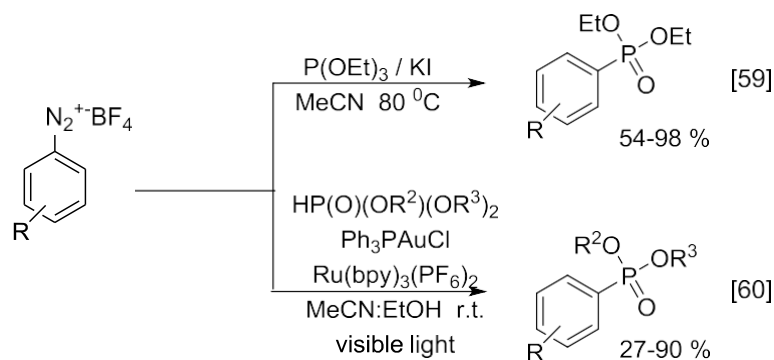
В результате такого сочетания образуется арилсульфоны с высокими выходами. Данное превращение открывает новые препаративные возможности использования АСД.

**✓ Реакция образования C-P связи с использованием ароматических солей диазония**

Кроме того, АСД способны вступать в реакции образования связи C-P, что активно используется в фармацевтической [56] и полимерной химии [57]. Ранее в работе L. Horner [58] и позже в монографии H. Zollinger [3] было описано взаимодействие АСД с трифенилфосфином, однако это приводило к образованию лишь P-азопродуктов без выделения азота:



Возможность сочетания АСД с соединениями фосфора в условиях Pd-катализа была показана Berrino R. [59]. Несколько позднее He Y. существенно расширил препаративные возможности данного метода [60] с использованием несколько более сложных каталитических систем,



содержащих рутений и золото. Сочетание АСД с органическими производными фосфорной кислоты ( $P(OEt)_3$ ,  $HP(O)(OEt)_2$ ,  $HP(O)(OPh)_2$ ) приводило к образованию арилфосфонатов, фосфороксидов и фосфинов с выходами от умеренных до высоких:

Авторы указывают на важность получения данных производных и перспективность использования в качестве субстратов АСД.

## *✓ Реакции образования новых С-С-связей с использованием ароматических солей диазония*

Одним из наиболее ярких открытий 2-ой половины XX века являлось открытие важнейших реакции образования С-С связей с использованием АСД в качестве субстратов [61-63].

С момента открытия данной группы превращений и по сегодняшний день было опубликовано более 1000 работ, связанных с реакциями С-С-сочетания с использованием солей диазония как субстратов (по данным WoS). К настоящему моменту опубликован целый ряд обзоров на данную тему [62, 64-74].

Последние тенденции в превращениях, приводящих к образованию С-С-связи с участием АСД, связаны, в основном, с разработкой синтетических процедур с учетом требований «зеленой химии». В более конкретном смысле, на данный момент проводится поиск новых методов, позволяющих использовать воду в качестве реакционной среды, альтернативные Pd-катализаторам каталитические системы, а также осуществлять процессы в условиях flow-chemistry. Особенно важным и многообещающим направлением является разработка синтетических процедур, реализующихся в условиях проточных реакторов. Последовательные реакции, проходящие в цепочке проточных реакторов, позволяют избежать главной проблемы диазониевой химии – взрывоопасности и малой стабильности диазониевых солей [74]. Вместе с тем, проточные технологии органического синтеза накладывают некоторые ограничения на тип субстратов и продуктов реакции, так как необходимым условием является гомогенность среды. По этой причине использование проточных систем несколько ограничено для химии арендиазоний тетрафторборатов.

Всестороннее исследование реакции Матсуды-Хека с использованием арендиазоний мезилатов в проточном режиме было проведено Felpin F.-X. [75]. На первом этапе была показана принципиальная возможность

проведения процесса кросс-сочетания в проточном режиме предварительно выделенных арендиазоний мезилатов с метилакрилатом, катализируемого  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (Рисунок 1). Высокие выходы целевых продуктов позволили усовершенствовать проточную установку и последовательно провести реакции диазотирования ароматических аминов и последующее кросс-сочетание без уменьшения выходов полученных циннаматов (Рисунок 2).

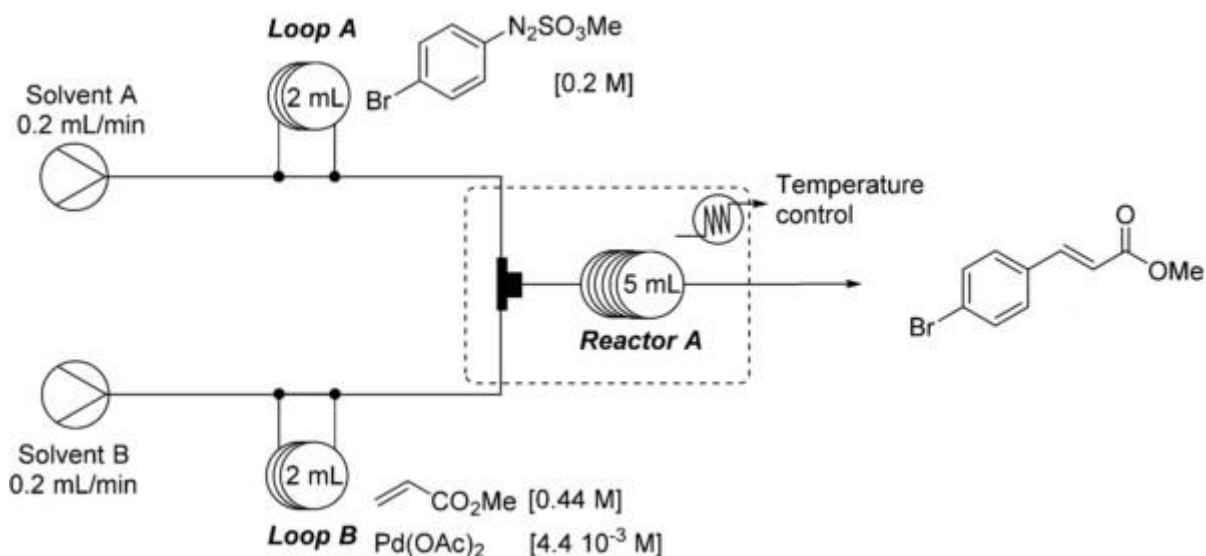


Рисунок 1. Кросс-сочетание арендиазоний мезилатов с метилакрилатом в проточном режиме катализируемое  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$

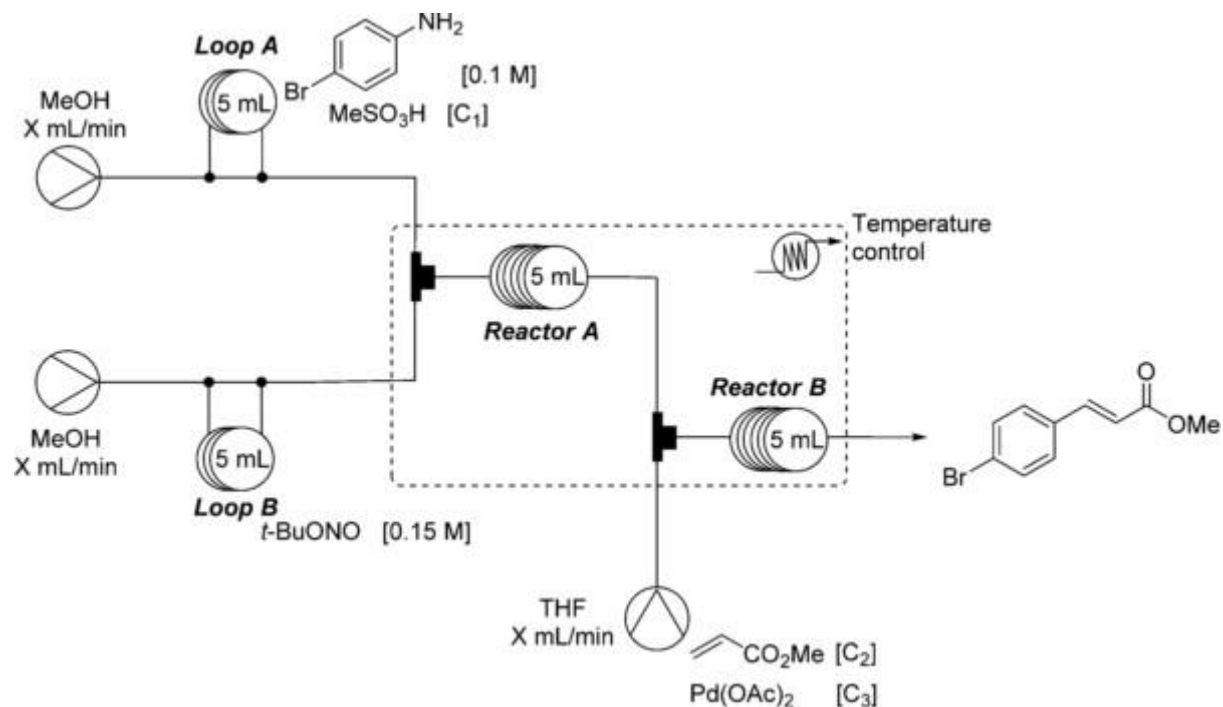


Рисунок 2. Диязотирование ароматических аминов и кросс-сочетание с метилакрилатом в проточном режиме

Завершающим этапом проведенных исследований стала разработка проточной схемы, предусматривающей использование иммобилизованного катализатора PdEnCat 30 в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. После смешивания в Т-образном смесителе метанольных растворов АСД и олефина реакционная масса поступает в колонку с катализатором, где собственно и протекает кросс-сочетание и образование целевого продукта (рисунок 3).

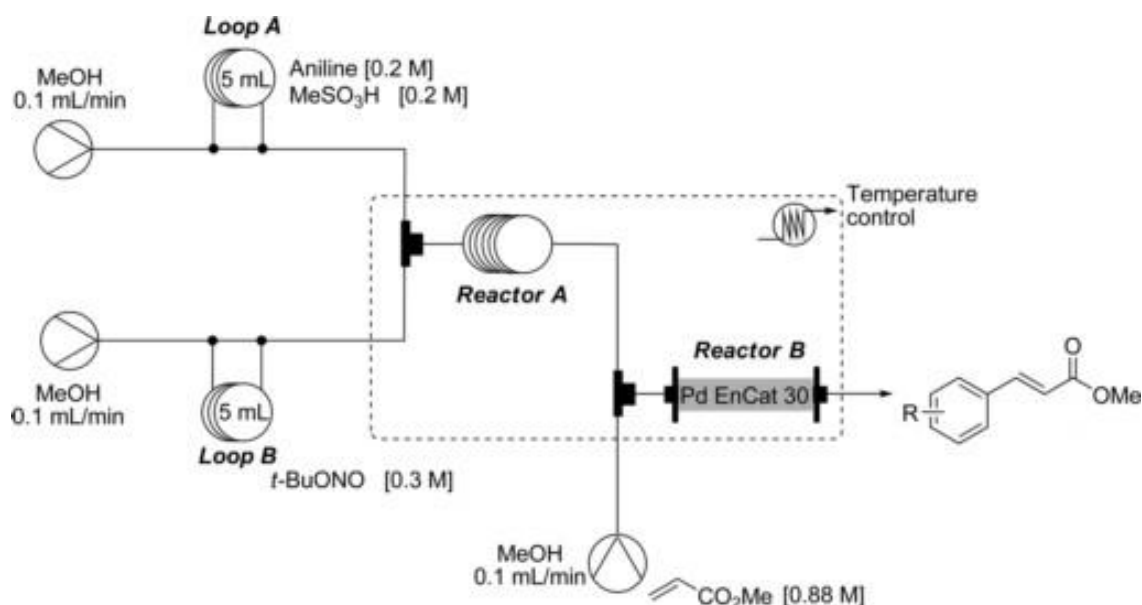


Рисунок 3. Диазотирование ароматических аминов и кросс-сочетание с метилакрилатом в проточном режиме с использованием иммобилизованного катализатора PdEnCat 30

Привлекательность данной схемы обусловлена возможностью рециклизации и повторного использования иммобилизованного катализатора, а также облегчением процедуры очистки целевых продуктов.

Эффектным приложением разработанного подхода стала одnoreакторная схема синтеза циннаматов арилированием метилакрилата с использованием арендиазоний мезилатов. [76]. Авторы смогли объединить процессы диазотирования и кросс-сочетания в одном реакторе, причем в качестве исходных компонентов в проточную установку подаются ароматический амин, алкен, кислота и *tert*-BuONO в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> (схема 4). Оптимальными условиями для проведения C-C-сочетания в условиях flow-chemistry, по мнению авторов, является смесь ДМФА и MeOH, так как только в этом случае АСД не успевает образовывать продукт восстановления (что наблюдалось при использовании в качестве растворителя только метилового спирта), а ДМФА в свою очередь позволяет проводить реакцию в гомогенной среде.

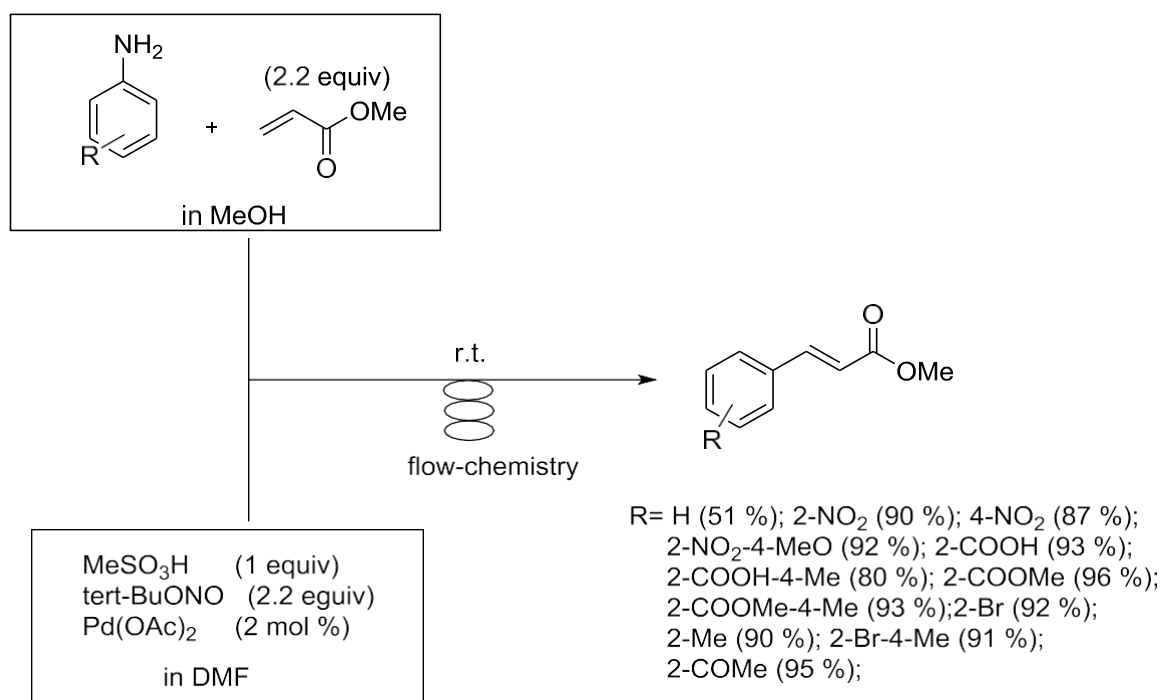
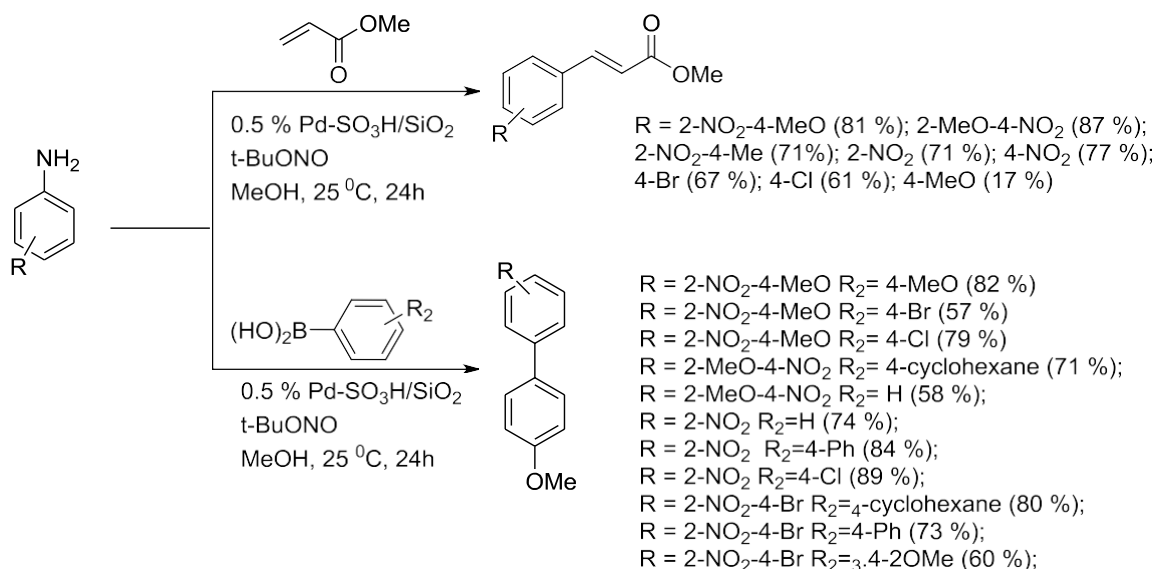


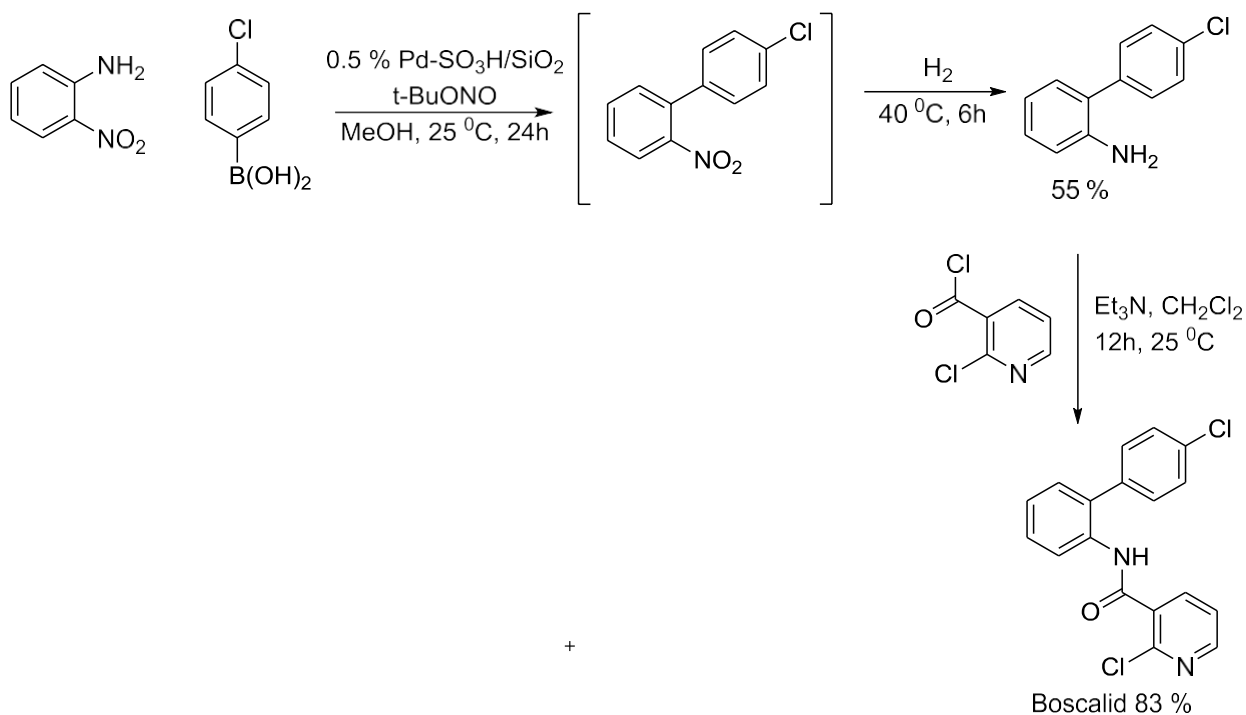
Схема 4. Однореакторная схема синтеза циннаматов арилированием метилакрилата с использованием арендiazоний мезилатов в условиях flow-chemistry

Стоит обратить внимание, что разработанная методика C-C-сочетания в режиме flow-chemistry хорошо себя зарекомендовала и в случае о-замещенных аминов (выходы соответствующих продуктов не ниже 80 %). Использование иммобилизованных каталитических систем на основе Pd нашло свое закономерное развитие. Так, научной группой Felpina F.-X. был разработан гетерогенный катализатор на основе Pd, иммобилизованного на поверхности модифицированного SO<sub>3</sub>H-группами силикагеля (Pd-SO<sub>3</sub>H/SiO<sub>2</sub>) [77]:



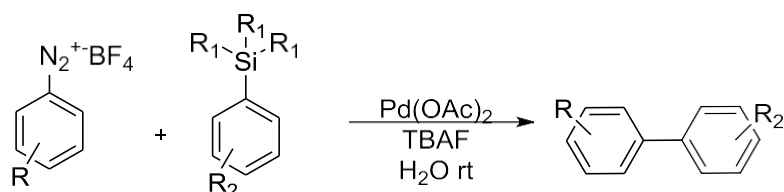


Особенностью данной каталитической системы являлось уникальное сочетание как активного Pd, так и  $-\text{SO}_3\text{H}$  групп, выполняющих роль кислотной составляющей, необходимой для процесса диазотирования. Таким образом, авторам удалось провести ряд каскадных превращений в одном реакторе без использования дополнительных добавок кислот. Практическая ценность разработанного подхода была проиллюстрирована на примере синтеза пестицида «Боскалид»:



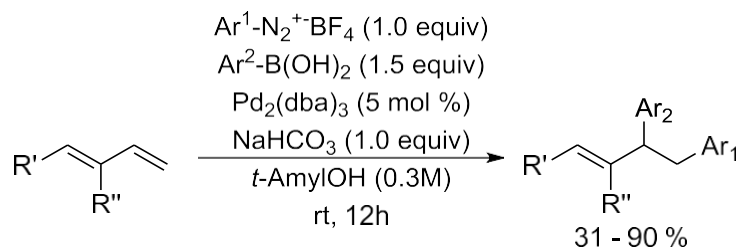
Предложенный метод синтеза пестицида «Боскалид» отличался от известных меньшим количеством химических стадий, высоким выходом конечного продукта и его чистотой.

«Зеленые» методы и подходы успешно применяются и в реакциях кросс-сочетания с арилсиланами. Так, Kai Cheng и др. [78] в своей работе показали возможность кросс-сочетания в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  между арендиазоний тетрафторборатами и арилсиланами в воде при комнатной температуре:



R = 4-Me  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (83 %); R = 4-Me  $\text{R}_1=\text{OMe}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (82 %);  
 R = 4-Me  $\text{R}_1=\text{OMe}$   $\text{R}_2=4\text{-Me}$  (84 %); R = 4-Me  $\text{R}_1=\text{OMe}$   $\text{R}_2=3\text{-F}$  (80 %);  
 R = 4-Me  $\text{R}_1=\text{OMe}$   $\text{R}_2=4\text{-CF}_3$  (73 %); R = 4-OMe  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (73 %);  
 R = 4-Cl  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (80 %); R = 4-Br  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (82 %);  
 R = 4-NO<sub>2</sub>  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (65 %); R = 3-NO<sub>2</sub>  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (70 %);  
 R = 2-Cl  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (74 %); R = 2,6-Me  $\text{R}_1=\text{OEt}$   $\text{R}_2=\text{H}$  (69 %);

Развитие методов C-C сочетания не ограничивается лишь поиском новых «зеленых» условий для проведения превращений. Особая роль в разработке новых синтетических методов отводится вопросам региоселективности взаимодействия АСД с субстратами. В 2014 году была опубликована статья, где авторы показывают высокую региоселективность арилирования диенов с использованием АСД [79] по общей схеме:



В работе исследуется трехкомпонентное сочетание арендиазоний тетрафторборатов с 1,3-диенами в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ . Авторами всесторонне изучены вопросы селективности данного превращения и предложены подходы к управлению региоселективностью. Так, было

выяснено, что состав продуктов арилирования зависит от типа используемого основания и растворителя (схема 5, таблица 1). Авторам удалось подобрать условия как для получения продукта трехкомпонентной реакции, так и для моноарилирования.

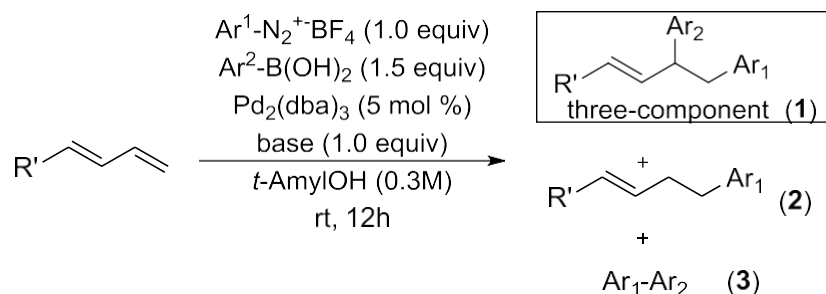
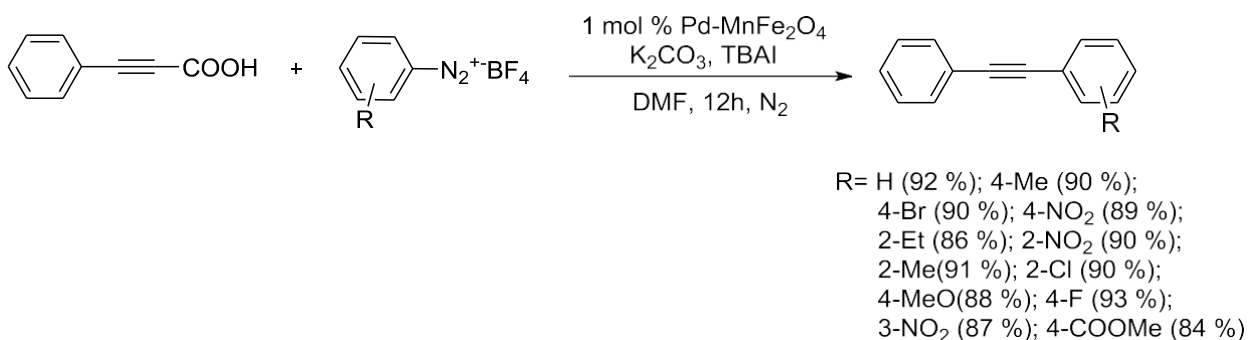


Схема 5. Трехкомпонентное кросс-сочетание арендиазоний тетрафторборатов с 1,3-диенами в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ .

Таблица 1. Результаты трехкомпонентного кросс-сочетания арендиазоний тетрафторборатов с 1,3-диенами в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

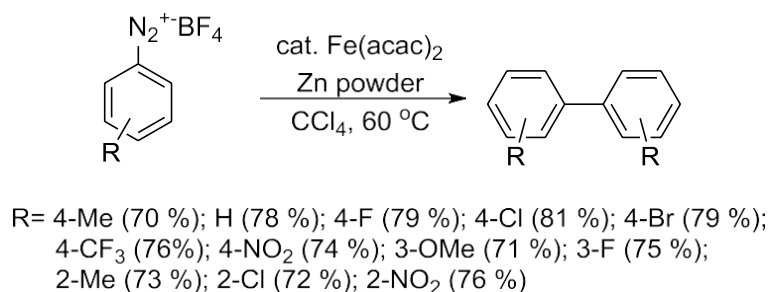
Основание	Растворитель	Селективность		
		1, %	2, %	3, %
KF	DMF	4	92	4
KF	MeOH	-	92	8
KF	THF	-	50	50
KF	$t\text{-AmylOH}$	94	3	3
$\text{NaHCO}_3$	$t\text{-AmylOH}$	96	2	2

В работе [80] исследовалась возможность использования магнито-управляемого палладиевого катализатора в реакции образования несимметричных толанов. В качестве катализатора были использованы наночастицы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  с иммобилизованным Pd:



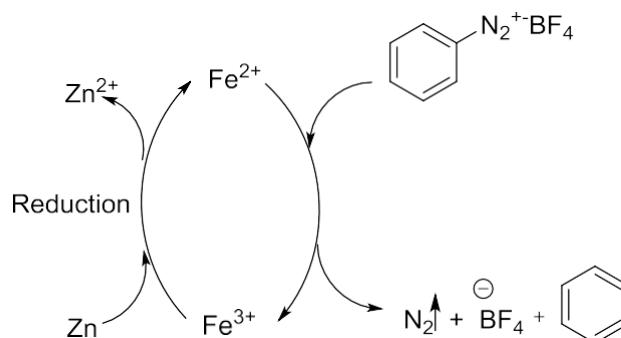
Авторы исследовали так же возможность получения симметричных толанов с использованием магнитоуправляемого катализатора с иммобилизованным Pd. В растворе ДМСО и температуре 90 °С образовывались соответствующие производные толана с выходами не ниже 75 %. Катализатор легко отделяется от реакционной массы в ходе магнитной сепарации, и, к тому же, не терял эффективности как минимум после 3х циклов использования.

Другим альтернативным металлом, который возможно использовать для реакции образования новых С-С-связей на основе АСД, является железо. В работе Jiatian Zhou и др. [81] было исследовано гомо-сочетание арендиазоний тетрафторборатов в присутствии Fe-катализатора в разных растворителях (метаноле, галогенуглеводородах, тетрагидрофуране, диоксане и т.д.) и при использовании различных сокатализаторов (например, порошка цинка или меди и т.д.). Авторы делают вывод, что лучшие результаты достигаются при использовании катализатора Fe(acac)<sub>3</sub> с добавками порошка цинка, а в качестве растворителя CCl<sub>4</sub>:



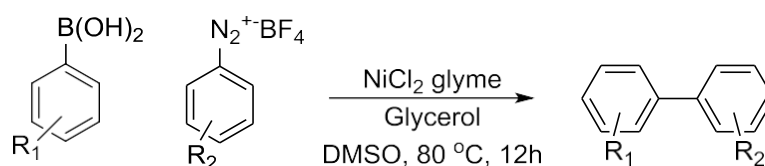
В реакцию вступают АСД, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители в бензольном кольце, при этом образуются

соответствующие продукты с высокими выходами. Указанный метод применим и для стерически-затрудненных АСД, что говорит о возможности использования Fe-катализатора вместо Pd для реакции образования симметричных бифенилов. Авторами также предложен механизм данной реакции:



По мнению авторов, цинк выступает в качестве восстановителя, при этом окисляется с одновременным восстановлением  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Далее  $\text{Fe}^{2+}$  вступает во взаимодействие с АСД с переносом заряда, в результате образуется арил-радикал и, далее, продукт.

Не менее интересные результаты получаются при использовании Ni- вместо Pd-катализатора в реакции Сузуки. Так, было показано, что при использовании  $\text{NiCl}_2\text{-glyme}$  в реакции сочетания АСД с аренборными кислотами в среде глицерин/ДМСО при 80 °C за 12 часов образуются соответствующие бифенилы с высокими выходами [82]:

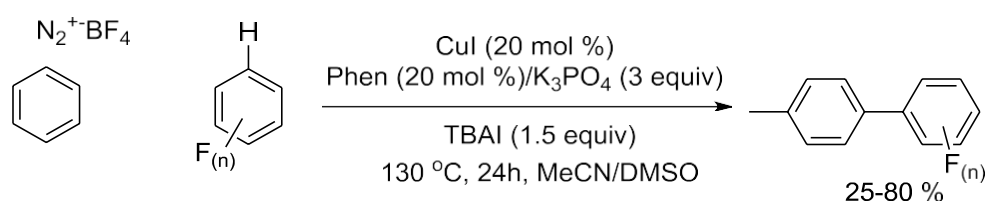


$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=\text{H}$ (90 %);	$\text{R}_1=4\text{-OMe}$ $\text{R}_2=2\text{-Me}$ (70 %);
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=2\text{-Me}$ (73 %);	$\text{R}_1=4\text{-OMe}$ $\text{R}_2=4\text{-NO}_2$ (76 %);
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-Me}$ (84 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-OMe}$ (87 %);	$\text{R}_1=4\text{-F}$ $\text{R}_2=4\text{-OMe}$ (77 %);
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=3\text{-Me}$ (75 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=3\text{-NO}_2$ (74 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=2\text{-CF}_3$ (71 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-CN}$ (77 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=3\text{-Cl}$ (79 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-Br}$ (82 %);	
$\text{R}_1=\text{H}$ $\text{R}_2=4\text{-F}$ (80 %);	

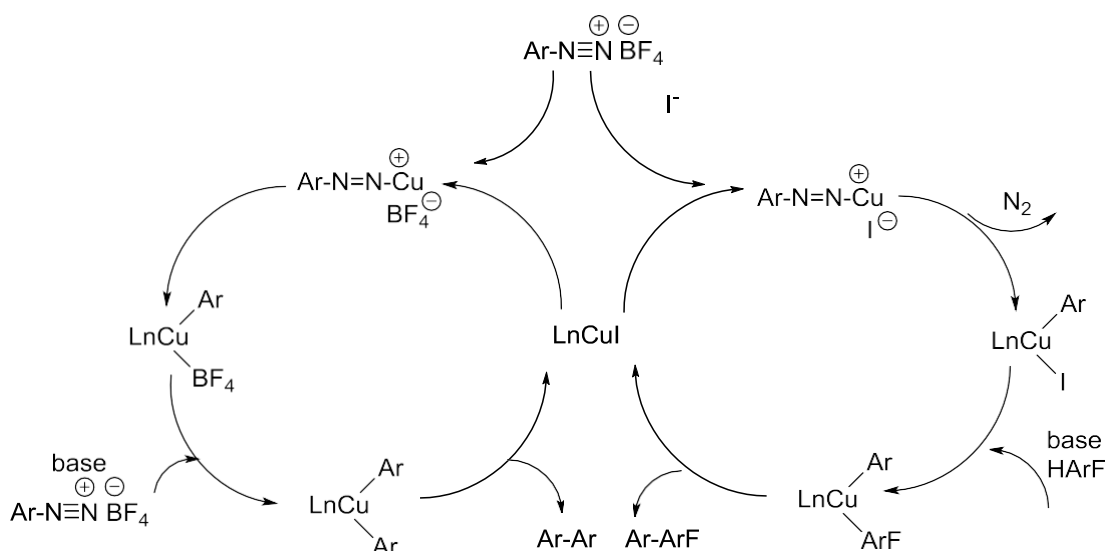
+

Разработанный метод отличается универсальностью в отношении арилбороновых кислот различного строения. Однако, авторы практически не анализируют влияние заместителя в структуре соли диазония на выход и скорость реакции.

В настоящее время в реакциях образования новых С-С связей не потеряли актуальность и медные катализаторы. В работе Xingyi Zhu и др. [83] была предложена каталитическая система на основе CuI, в присутствии фенантролина в качестве лиганда и тетрабутиламмоний иодида в качестве основания для синтеза перфторфенилзамещенных толуолов:



Авторы наблюдали присутствие в реакционной массе побочного продукта гомосочетания АСД, что объясняется протеканием конкурирующих реакций в присутствии медного катализатора по механизму:



Тем не менее, были достигнуты высокие выходы целевых продуктов, что свидетельствует о возможности использования Cu-катализатора в реакциях образования новых С-С-связей.

Параллельно с усовершенствованием традиционных методов дediaзонирования, в настоящее время, исследуются новые возможности нуклеофильного замещения диазо-группы. На протяжении уже 5 лет большое количество исследователей обращают свое внимание на реакции трифторметилирования [84] и трифторметилсульфирования [85], направленных, в том числе, и на синтез широкого ряда их производных [86, 87].

Так, Danoun, G. в своих работах по трифторметилированию [84] и трифторметилсульфированию [85] предположил метод Cu-катализируемого замещения диазо-группы на трифторметильный и трифторметилтиильный радикал. Авторы предполагают, что реакция проходит по классическому механизму реакции Зандмейера (Схема 6, 7).

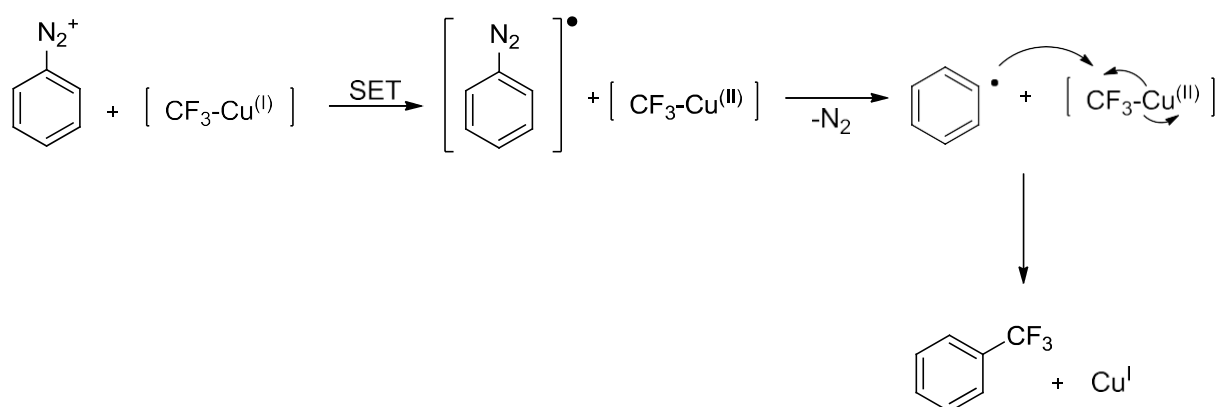


Схема 6. Механизм замещения диазо-группы на CF<sub>3</sub> под действием Cu(I) [84]

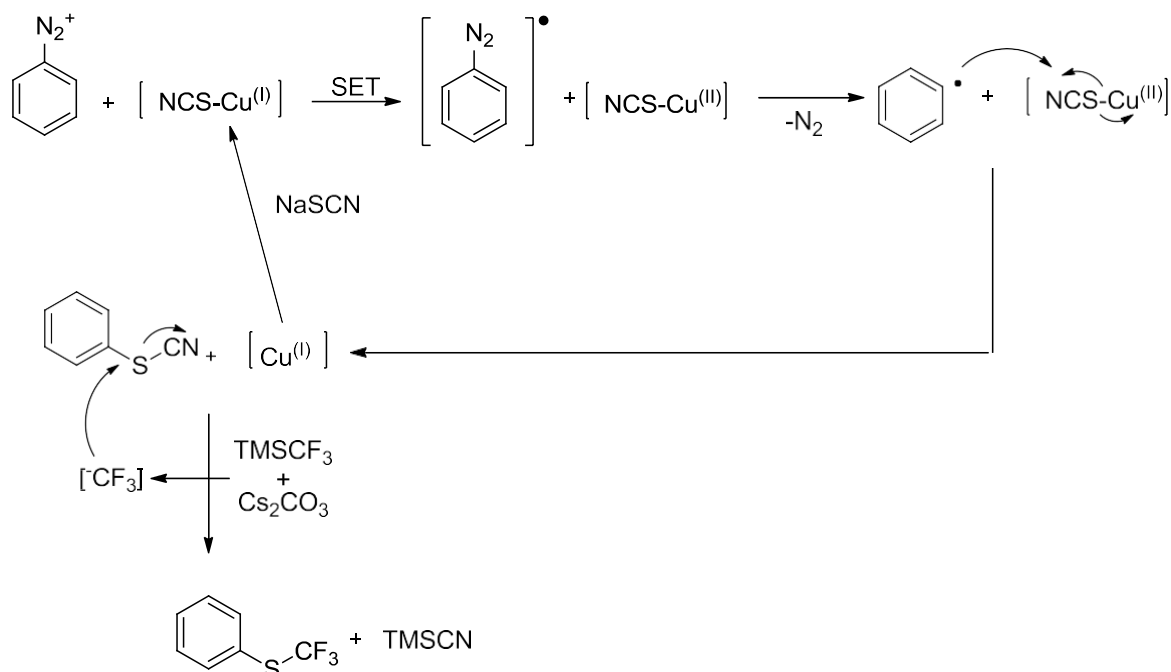
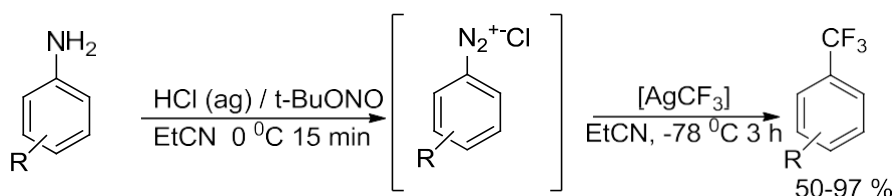


Схема 7. Механизм замещения диазо-группы на  $SCF_3$  под действием  $Cu(I)$  [85]

Danoun, G. предполагает, что в обоих случаях происходит окисление  $Cu(I)$  до  $Cu(II)$ , с одновременным выделением атома азота из АСД, сопровождающимся образованием арильного радикала. Высокоактивный арильный радикал взаимодействует с источником  $SCF_3$  или  $CF_3$  групп с образованием соответствующих производных. Разработанный синтетический метод позволяет получать широкий ряд трифторметиларенов [84] и трифторсульфоаренов [85]. Обе реакции протекают при комнатной температуре в среде ацетонитрила с высокими выходами целевого продукта (50-98 %).

В качестве источника  $CF_3$ -групп в реакциях с диазониевыми солями может использоваться и *in situ* генерируемый высокоактивный комплекс  $[AgCF_3]$  [88]. В данном случае не требуется использование дополнительных катализаторов. Авторы данной работы предлагают *in situ* синтезировать АСД, как правило арендиазоний хлориды, и к полученному раствору добавлять  $AgCF_3$ :





В результате образуются продукты с высокими выходами. Недостатком, предложенного метода является необходимость пониженных температур и длительность процесса, в отличие от широко используемого метода с использованием меди [87, 89], однако в данном случае ряд полезных продуктов значительно расширен.

Таким образом, можно сделать вывод, что несмотря на многолетнюю историю в области химии ароматических диазониевых солей, она не потеряла своей актуальности и перспективности исследований. В настоящее время много работ связаны с исследованием реакционной способности АСД в различных превращениях в водных средах, так как это отвечает принципам «зеленой химии» [62, 90-95].

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Smiths, M. B.; March, J. March's Advanced Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey – 2007. – sixth edition/ - p. 2357
2. Bonin, H.; Sauthier, M.; Felpin, F. X. Transition metal-mediated direct C-H arylation of heteroarenes involving aryl radicals. // Adv. Synth. Catal. - 2014. - 356. - 4. - 645–671.
3. Zollinger H. Diazo Chemistry. // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. – 1994
4. Percec, V.; Aqad, E.; Peterca, M.; Rudick, J. G.; Lemon, L.; Ronda, J. C.; Meijer, E. W. Steric communication of chiral information observed in dendronized polyacetylenes. // J. Am. Chem. Soc. - 2006. - 128. - 50. - 16365–16372.
5. Ronan, D.; Jeannerat, D.; Pinto, A.; Sakai, N.; Matile, S. New staves for old barrels: regioisomeric (12,22,33,42,53,62,73,82)-p-octiphenyl rods with an NMR tag. // New J. Chem. - 2006. - 30. - 2. - 168.
6. N.K. Garg, R. Sarpong, B.M. Stoltz. The First Total Synthesis of Dragmacidin D // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – 124. – 13179-13184.
7. K.J. Brown, M.S. Berry, K.C. Waterman, D. Lingenfelter, J.R. Murdoch. Preparation and Lithiation of Optically Active 2,2'-Dihalo-1,1'-binaphthyls. A General Strategy for Obtaining Chiral, Bidentate Ligands for Use in Asymmetric Synthesis // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – 106. – 4717-4723.
8. Gorkushko, D., Filimonov, V. D.; Krasnokutskaya, E., Semenischeva, N. I.; Go, B. S.; Hwang, H. Y.; Chi, K. W. Iodination of aryl amines in a water-paste form via stable aryl diazonium tosylates. // Tetrahedron Lett. - 2008. - 49. - 6. - 1080–1082
9. V. D. Filimonov, N. I. Semenischeva, E. A. Krasnokutskaya, A. N. Tretyakov, Y. H. Ho, K. W. Chi. Sulfonic Acid Based Cation-Exchange Resin: A Novel Proton Source for One-Pot Diazotization–Iodination of Aromatic Amines in Water // Synthesis. – 2008. – 2. – 185–187

10. Zarei, A.; Hajipour, A. R.; Khazdoozd, L. A one-pot method for the iodination of aryl amines via stable aryl diazonium silica sulfates under solvent-free conditions. // *Synthesis* - 2009. - 6. - 941–944.
11. Isaad, J. Acidic ionic liquid supported on silica-coated magnetite nanoparticles as a green catalyst for one-pot diazotization–halogenation of the aromatic amines. // *RSC Adv.* - 2014. - 4. - 90. - 49333–49341
12. Nemati, F.; Elhampour A. Green and efficient diazotization-iodination of aryl amines using cellulose sulfuric acid as a biodegradable and recyclable proton source under solvent-free condition. // *Sci. Iran.* - 2012. - 19. - 6. - 1594–1596
13. Tundo, P.; Loris, A.; Selva, M. Formation and reaction of diazonium salts in a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system. // *Green Chem.* - 2007. - 9. - 7. – 777
14. Hodgson, H. H. The Sandmeyer reaction. // *Chem. Rev.* - 1947. - 40. - 2. - 251–277.
15. Sigeev, A.S.; Beletskaya, I.P.; Petrovskii, P. V.; Peregudov, a. S. Cu(I)/Cu(II)/TMEDA, new effective available catalyst of sandmeyer reaction. // *Russ. J. Org. Chem.* - 2012. - 48. - 8. - 1055–1058
16. Bergbreiter, D. E.; Priyadarshani, N. Syntheses of terminally functionalized polyisobutylene derivatives using diazonium salts. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* - 2011. - 49. - 8. - 1772–1783
17. Vajpayee, V.; Moon, M. E.; Lee, S.; Ravikumar, S.; Kim, H.; Ahn, B.; Chi, K. W. Halogenation and DNA cleavage via thermally stable arenediazonium camphorsulfonate salts. // *Tetrahedron* - 2013. - 69. - 16. - 3511–3517
18. Lee, Y. M.; Moon, M. E.; Vajpayee, V.; Filimonov, V. D.; Chi, K. W. Efficient and economic halogenation of aryl amines via arenediazonium tosylate salts. // *Tetrahedron* - 2010. - 66. - 37. - 7418–7422
19. Кутонова, К. В.; Трусова, М. Е.; Постников, П. С.; Филимонов, В. Д. Первый пример реакций хлоро- и гидродедiazонирования ароматических аминов действием нитрита натрия, CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> в отсутствие меди // *Изв. АН, сер. хим.* - 2012. - 1. - 203–205.

20. Karimi Zarchi, M. A.; Mousavi, S. Z. Diazotization-bromination of aromatic amines using polymer-supported bromide via Sandmeyer-type reaction. // J. Polym. Res. - 2013. - 21. - 1
21. Sawaguchi, M.; Fukuhara, T.; Yoneda, N. Preparation of aromatic fluorides: facile photo-induced fluorinative decomposition of arenediazonium salts and their related compounds using pyridine  $\pm$  nHF. // J Fluor. Chem. - 1999. - 97. - 127–133.
22. Braish, T. F.; Fox, D. E. Synthesis of 2-Halo-4,5-Difluorobenzoic Acids. // Org. Prep. Proced. Int. - 1991. - 23. - 5. - 655–658.
23. Dmowski, W.; Piasecka-Maciejewska, K. Synthesis of Difluorodurene and Difluoropyromellitic Acid. // Org. Prep. Proced. Int. - 1992. - 24. - 2. - 194–197
24. Jiang, D.; Keenan, L. L.; Burrows, A. D.; Edler, K. J. Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101(Cr)-NH<sub>2</sub> via a tandem diazotisation process. // Chem. Commun. - 2012. - 48. - 99. - 99–102
25. Kim, D. W.; Jeong, H. J.; Lim, S. T.; Sohn, M. H. Recent trends in the nucleophilic [<sup>18</sup>F]-radiolabeling method with no-carrier-added [<sup>18</sup>F]fluoride. // Nucl. Med. Mol. Imaging. - 2010. - 44. - 1. - 25–32.
26. Reed, C. D.; Launay, G. G.; Carroll, M. A. Evaluation of tetraethylammonium bicarbonate as a phase-transfer agent in the formation of [<sup>18</sup>F]fluoroarenes. // J. Fluor. Chem. - 2012. - 143. - 231–237.
27. Moore, T. M.; Akula, M. R.; Collier, L.; Kabalka, G. W. A rapid microfluidic synthesis of [<sup>18</sup>F]fluoroarenes from nitroarenes. // Appl. Radiat. Isot. - 2013. - 71. - 1. - 47–50.
28. Preshlock, S.; Tredwell, M.; Gouverneur, V. <sup>18</sup>F-Labeling of Arenes and Heteroarenes for Applications in Positron Emission Tomography. // Chem. Rev. - 2016. - 116. - 2. - 719–766.
29. Riss, P. J.; Kuschel, S.; Aigbirhio, F. I. No carrier-added nucleophilic aromatic radiofluorination using solid phase supported arenediazonium

- sulfonates and 1-(aryldiazenyl)piperazines. // *Tetrahedron Lett.* - 2012. - 53. - 14. - 1717–1719
30. Hubbard, A.; Okazaki, T.; Laali, K. K. Halo- and azidodediazoni- ation of arenediazonium tetrafluoroborates with trimethylsilyl halides and trimethylsilyl azide and Sandmeyer-type bromodediazoni- ation with Cu(I)Br in [BMIM][PF<sub>6</sub>] ionic liquid. // *J. Org. Chem.* - 2008. - 73. - 1. - 316–319
31. Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic azides: An exploding diversity of a unique class of compounds. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2005. - 44. - 33. - 5188–5240.
32. Best, M. D. Click chemistry and bioorthogonal reactions: Unprecedented selectivity in the labeling of biological molecules. // *Biochemistry* - 2009. - 48. - 28. - 6571–6584.
33. S. Bräse, K. Banert. *Organic Azides*; Wiley, Wiltshire – 2010.
34. He, B.; Velaparthi, S.; Pieffet, G.; Pennington, C.; Mahesh, A.; Holzle, D. L.; Petukhov, P. Binding ensemble profiling with photoaffinity labeling (BEProFL) approach: Mapping the binding poses of HDAC8 inhibitors. // *J. Med. Chem.* - 2009. - 52. - 22. - 7003–7013
35. M. Kohn, R. Breinbauer. The Staudinger Ligation—A Gift to Chemical Biology // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – 43. – 3106-3116;
36. E. Saxon, C.R. Bertozzi. Cell Surface Engineering by a Modified Staudinger Reaction // *Science.* – 2007. – 287. – 2007-2010
37. D. Robinette, N. Neomati, K.B. Tomer, C.H. Borchers. Photoaffinity labeling combined with mass spectrometric approaches as a tool for structural proteomics // *Expert Rev. Proteomics.* – 2006. – 3. – 399-408.
38. N.P. Gritsan, M.S. Platz, W.T. Borden. The Study of Nitrenes by Theoretical Methods. In *Theoretical Methods in Photochemistry*; Kutateladze, A. // Ed.; Taylor and Francis: Boca Raton, FL. – 2005. – 235-356;
39. Li, J.; Li, J.; Hu, M.; Hu, M.; Yao, S. Q.; Yao, S. Q. Rapid Synthesis, Screening, and Identification of Xanthone- and Xanthene-Based Fluorophores Using Click Chemistry. // *Life Sci.* - 2009. - I. - 527–530

- 40.M. Wilkening, G. del Signore, C.P.R. Hackenberger. Synthesis of phosphoramidate peptides by Staudinger reactions of silylated phosphinic acids and esters // Chem. Commun. – 2011. – 47. – 349-351.
- 41.Hein, J. E.; Fokin, V. V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. // Chem. Soc. Rev. - 2010. - 39. - 4. - 1302–1315.
- 42.Hajipour, A. R.; Mohammadsaleh, F. Polyvinyl alcohol-stabilized cuprous oxide particles: efficient and recyclable heterogeneous catalyst for azide–alkyne cycloaddition in water at room temperature. // J. Iran. Chem. Soc. - 2015. - 12. - 8. - 1339–1345
- 43.F. Himo, Z.P. Demko, L. Noodleman, K.B. Sharpless. Why Is Tetrazole Formation by Addition of Azide to Organic Nitriles Catalyzed by Zinc(II) Salts // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – 125. – 9983-9987
- 44.M. A. Azagarsamy, K. S. Anseth. Bioorthogonal Click Chemistry: An Indispensable Tool to Create Multifaceted Cell Culture Scaffolds // ACS MacroLett. – 2013. – 2. – 5-9;
- 45.Liu, L.-H.; Yan, M. Perfluorophenyl Azides: New Applications in. // Acc. Chem. Res. - 2010. - 43. - 11. - 1434–43
- 46.Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. Click chemistry from organic halides, diazonium salts and anilines in water catalysed by copper nanoparticles on activated carbon. // Org. Biomol. Chem. - 2011. - 9. - 18. - 6385–6395.
- 47.D’Anna, F.; Marullo, S.; Noto, R. Ionic liquids/[bmim][N3] mixtures: Promising media for the synthesis of aryl azides by S<sub>N</sub>Ar. // J. Org. Chem. - 2008. - 73. - 16. - 6224–6228.
- 48.Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Nowrouzi, N. Ph<sub>3</sub>P/Br<sub>2</sub>/n-Bu<sub>4</sub>NNO<sub>2</sub> as an efficient system for the preparation of N-nitrosamines and azides. // Tetrahedron Lett. - 2008. - 49. - 27. - 4242–4244.

49. Avemaria, F.; Zimmermann, V.; Bräse, S. Synthesis of Aryl Azides via Post-Cleavage Modification of Polymer-Bound Triazenes. // *Synlett* - 2004. - 7. - 1163–1166.
50. Li, Y.; Gao, L. X.; Han, F. S. Reliable and diverse synthesis of aryl azides through copper-catalyzed coupling of boronic acids or esters with TMSN<sub>3</sub>. // *Chem. - A Eur. J.* - 2010. - 16. - 27. - 7969–7972
51. Zarei, A.; Hajipour, A. R.; Khazdooz, L.; Aghaei, H. A fast and efficient method for the preparation of aryl azides using stable aryl diazonium silica sulfates under mild conditions. // *Tetrahedron Lett.* - 2009. - 50. - 31. - 4443–4445
52. Kutonova, K. V.; Trusova, M. E.; Postnikov, P.; Filimonov, V. D.; Parello, J. A simple and effective synthesis of aryl azides via arenediazonium tosylates // *Synthesis* - 2013. - 45. - 19. - 2706–2710.
53. Ehrich, A. W.; Dallob, I.; De Lepeleire, A.; Van Hecken, D.; Riendeau, W.; Yuan, A.; Porras, J.; Wittreich, J. R.; Seibold, P.; De Schepper, D. R.; Mehlich, B. J.; Gertz // *Clin. Pharmacol. Ther.* – 1999. – 65. – 336.
54. Otzen, E. G.; Wempe, B.; Kunz, R.; Bartels, G.; Lehwarck-Yvetot, W.; Hansel, K. J.; Schaper and J. K. Seydel Folate-Synthesizing Enzyme System as Target for Development of Inhibitors and Inhibitor Combinations against *Candida albicans* Synthesis and Biological Activity of New 2,4-Diaminopyrimidines and 4'-Substituted 4-Aminodiphenyl Sulfones // *J. Med. Chem.* – 2004. – 47. - 240.
55. Gund, S. H.; Shelkara, R. S.; Nagarkar, J. M. Copper catalyzed synthesis of unsymmetrical diaryl sulfones from arenediazonium salt and sodium p-toluenesulfinate // *RSC Advances*. – 2015. – 5. – 62926-62930.
56. Nordqvist, M. T.; Nilsson, S.; Rottger, L. R.; Odell, W. W.; Krajewski, C. E.; Andersson, M.; Larhed, S. L.; Mowbray and A. Anders Karl'en, Evaluation of the amino acid binding site of *Mycobacterium tuberculosis* glutamine synthetase for drug discovery // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – 16. – 10. – 5501.

- 57.H. Onouchi, T. Miyagawa, A. Furuko, K. Maeda and E. Yashima. Enantioselective Esterification of Prochiral Phosphonate Pendants of a Polyphenylacetylene Assisted by Macromolecular Helicity: Storage of a Dynamic Macromolecular Helicity Memory // J. Am. Chem. Soc. -2005. – 127. – 2960.
- 58.L. Horner, H. Stohr. Die Einwirkung von Triphenylphosphin auf Diazonium Salze // EurJIC. – 1953. – 9. – 1073-1075
- 59.Berrino, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Stabile, P. Arenediazonium tetrafluoroborates in palladium-catalyzed C-P bond-forming reactions. Synthesis of arylphosphonates, -phosphine oxides, and -phosphines. // Org. Biomol. Chem. - 2010. - 8. - 20. - 4518–4520.
- 60.He, Y.; Wu, H.; Toste, F. D. A dual catalytic strategy for carbon–phosphorus cross-coupling via gold and photoredox catalysis. // Chem. Sci. – 2015. – 6. – 1194 – 1198.
- 61.Kikukawa, K.; Matsuda, T. Reaction of diazonium salts with transition metals. I. Arylation of olefins with arenediazonium salts catalyzed by zero valent palladium. // Chem. Lett. - 1977. - 2. - 159–162.
- 62.Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D. Evolution and synthetic applications of the Heck-Matsuda reaction: The return of arenediazonium salts to prominence. // European J. Org. Chem. - 2011. - 8. - 1403–1428.
- 63.Bonin, H.; Fouquet, E.; Felpin, F. X. Aryl diazonium versus iodonium salts: Preparation, applications and mechanisms for the suzuki-miyaura cross-coupling reaction. // Adv. Synth. Catal. - 2011. - 353. - 17. - 3063–3084.
- 64.Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. // Chem. Rev. - 1995. - 95. - 7. - 2457–2483.
- 65.Garrett, C. E.; Prasad, K. The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions. // Adv. Synth. Catal. - 2004. - 346. - 8. - 889–900.



66. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry. // *Coord. Chem. Rev.* - 2004. - 248. - 21-24. - 2337–2364.
67. Fagnoni, M.; Albini, A. Arylation reactions: The photo-SN1 path via phenyl cation as an alternative to metal catalysis. // *Acc. Chem. Res.* - 2005. - 38. - 9. - 713–721.
68. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalyzed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction. // *Tetrahedron* - 2005. - 61. - 50. - 11771–11835.
69. Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M. Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. // *Chem. Rev.* - 2006. - 106. - 11. - 4622–43.
70. Martin, R.; Buchwald, S. L. Palladium-catalyzed suzuki-miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands. // *Acc. Chem. Res.* - 2008. - 41. - 11. - 1461–1473.
71. Felpin, F. X.; Nassar-Hardy, L.; Le Callonnec, F.; Fouquet, E. Recent advances in the Heck-Matsuda reaction in heterocyclic chemistry. // *Tetrahedron* - 2011. - 67. - 16. - 2815–2831.
72. Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis. // *Org. Biomol. Chem.* - 2013. - 11. - 10. - 1582–93.
73. Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling. // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - 43. - 1. - 412–443.
74. Oger, N.; Grogne, E. Le. Using Aryl Diazonium Salts in Palladium-Catalyzed Reactions under Safer Conditions // *Organic Process Research & Development.* – 2014. – 18. – 1786-1801.
75. Oger, N.; Grogne, E. Le. Felpin, F.-X. Continuous-Flow Heck–Matsuda Reaction: Homogeneous versus Heterogeneous Palladium Catalysts // *J. Org. Chem.* - 2014. – 79. – 8255-8262

76. Nalivela, K. S.; Tilley, M.; McGuire, M. A.; Organ, M. G. Multicomponent, flow diazotization/Mizoroki-Heck coupling protocol: dispelling myths about working with diazonium salts. // *Chem. Eur. J.* - 2014. - 20. - 22. - 6603–6607.
77. Oger, N.; Le Grogne, E.; Felpin, F.-X. Palladium Nanoparticles Supported on Sulfonic Acid Functionalized Silica as Trifunctional Heterogeneous Catalysts for Heck and Suzuki Reactions. // *ChemCatChem* - 2015. - 7. - 14. - 2085–2094.
78. Cheng, K.; Zhao, B.; Hu, S.; Zhang, X. M.; Qi, C. Pd-catalyzed cross-coupling reactions of arenediazonium salts with arylsilanes and aryltrifluoroborates in water. // *Tetrahedron Lett.* - 2013. - 54. - 46. - 6211–6214.
79. Stokes, B. J.; Liao, L.; de Andrade, A. M.; Wang, Q.; Sigman, M. S. A Palladium-Catalyzed Three-Component-Coupling Strategy for the Differential Vicinal Diarylation of Terminal 1,3-Dienes. // *Org. Lett.* - 2014. - 1. - 8–11
80. Jadhav, V. G.; Sarode, S. A.; Nagarkar, J. M. Palladium on manganese ferrite: An efficient catalyst for ligand free decarboxylative Sonogashira reaction with arene diazonium tetrafluoroborate. // *Tetrahedron Lett.* - 2015. - 56. - 14. - 1771–1774.
81. Zhou, J.; Yu, S.; Cheng, K.; Qi, C. Fe (II) -catalysed homocoupling of arenediazonium tetrafluoroborates // *Journal of Chemical Research.* - 2012. - 36. - 11. - 672–674
82. Bhojane, J. M.; Sarode, S. A.; Nagarkar, J. M. Nickel-glycerol: An efficient, recyclable catalysis system for Suzuki cross coupling reaction using aryl diazonium salt. // *New J. Chem.* - 2016. – 40. – 1564-1570
83. Zhu, X.; Li, F.; Su, W. Copper-catalyzed cross-coupling of arenediazonium tetrafluoroborates with polyfluoroarenes. // *Tetrahedron Lett.* - 2013. - 54. - 10. - 1285–1289

84. Danoun, G.; Bayarmagnai, B.; Grünberg, M. F.; Gooßen, L. J. Sandmeyer trifluoromethylation of arenediazonium tetrafluoroborates. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2013. - 52. - 31. - 7972–7975.
85. Danoun, G.; Bayarmagnai, B.; Gruenberg, M. F.; Goossen, L. J. Sandmeyer trifluoromethylthiolation of arenediazonium salts with sodium thiocyanate and Ruppert–Prakash reagent. // *Chem. Sci.* - 2014. - 5. - 4. - 1312.
86. Xu, X.-H.; Matsuzaki, K.; Shibata, N. Synthetic Methods for Compounds Having CF<sub>3</sub>–S Units on Carbon by Trifluoromethylation, Trifluoromethylthiolation, Triflylation, and Related Reactions. // *Chem. Rev.* – 2015. – 115. – 2. – 731–764.
87. Bayarmagnai, B.; Matheis, C.; Jouvin, K.; Goossen, L. J. Synthesis of Difluoromethyl Thioethers from Difluoromethyl Trimethylsilane and Organothiocyanates Generated In Situ. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – 54. – 5753-5756.
88. Wang, X.; Xu, Y.; Mo, F.; Ji, G.; Qiu, D.; Feng, J.; Wang, J. Silver-mediated trifluoromethylation of aryldiazonium salts: Conversion of amino group into trifluoromethyl group. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - 135. - 28. - 10330–10333
89. Adams, D. J.; Goddard; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Trifluoromethylthiodiazonation: a simple, efficient route to trifluoromethyl aryl sulfides // *Chem. Commun.* – 2000. - 987–988
90. Basu, B.; Biswas, K.; Kundu, S.; Ghosh, S. Highly effective alternative aryl trihydroxyborate salts for a ligand-free, on-water Suzuki–Miyaura coupling reaction. // *Green Chem.* - 2010. - 12. - 10. - 1734.
91. Chatterjee, T., Bhadra, S. & Ranu, B. C. Transition metal-free procedure for the synthesis of S-aryl dithiocarbamates using aryl diazonium fluoroborate in water at room temperature. // *Green Chem.* – 2011. – 13. – 1837.
92. Gaikwad, D. S. & Pore, D. M. Palladium-nanoparticle-catalyzed Matsuda–Heck reaction in water. // *Synlett.* – 2012. – 23. - 2631–2634.

93. Cacchi, S. et al. Suzuki-Miyaura cross-coupling of arenediazonium salts catalyzed by alginate/gellan-stabilized palladium nanoparticles under aerobic conditions in water. // *Green Chem.* – 2012. – 14. – 317.
94. Honraedt, A., Le Callonnec, F., Le Grogne, E., Fernandez, V. & Felpin, F. X. C-H arylation of benzoquinone in water through aniline activation: Synergistic effect of graphite-supported copper oxide nanoparticles. // *J. Org. Chem.* – 2013. – 78. – 4604–4609
95. François-Xavier Felpin, Saumitra Sengupta. Biaryl synthesis with arenediazonium salts: crosscoupling, CH-arylation and annulation reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. - DOI: 10.1039/c8cs00453f

## АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЛИ ДИАЗОНИЯ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

### Соли диазония как реагенты для модификации поверхностей нано- и макроразмерных материалов

В последние годы появились возможности получения принципиально новых органо-неорганических материалов путем прививки органических функциональных групп к твердой неорганической основе макро- и наноразмерных объектов [1-5]. Особо интенсивные исследования направлены на получение материалов для медицины, диагностики, биотехнологии, аналитической химии и других областей [6-9], а также для создания систем целевой доставки лекарственных веществ [6, 10]. Органические группы на поверхности, кроме очевидного придания необходимых свойств (стабилизация суспензий наночастиц, увеличение аффинитета к рецепторам и др), могут служить универсальным линкером, связывающим макро- или наноповерхность с целевыми молекулами (лекарственные средства, антитела, антигены, лигандные группы) [11-14].

Известно несколько направлений модификации макро- и наноразмерных поверхностей органическими функциональными группами, и их можно разделить на две группы. Первую группу составляют методы, в которых органические группы взаимодействуют с поверхностями за счет нековалентных межмолекулярных сил - сорбционных, электростатических, поверхностных притяжений и т.п. («неспецифическая» модификация). Вторую группу методов составляют те, в которых имеет место ковалентное связывание органических групп с поверхностями за счет тех или иных химических реакций («специфическая» модификация).

Методы «неспецифической» модификации известны давно и чаще всего основаны на покрытии поверхностей полимерами, поверхностно-

активными веществами, фосфолипидами и др., образующими пленки на поверхности или инкапсулирующими наночастицы [15-17]. Главным недостатком данной группы методов является трудность контроля и регулирования процесса, нестабильность и, зачастую, малая прочность связей покрытие - поверхность, поскольку связь с поверхностью осуществляется за счет слабых взаимодействий, связанных с физической адсорбцией, поверхностным натяжением или электростатическими силами [18, 19].

Более новым и бурно развивающимся направлением модификации поверхностей является «специфическая» модификация за счет ковалентной прививки органических функциональных групп к поверхностям [20-23]. Ковалентная связь между поверхностью и органическими группами придает высокую стабильность покрытиям, дает возможность лучшего контроля процесса модификации и большей селективности дальнейших поверхностных превращений функциональных групп [24-26].

Для модификации поверхностей используют следующие реагенты: производные алкоксисиланов для модификации различных материалов с окисленными поверхностями [27], тиоспирты и тиофенолы для модификации поверхности ряда металлов [28] и АСД либо их синтетические эквиваленты – триазены, обладающие высокой реакционной способностью в отношении целого ряда поверхностей. Обращает на себя внимание бурный рост числа публикаций в этой области, свидетельствующий о высокой актуальности данной области органической и физической химии, а также химии материалов.

#### **✓ Модификация поверхностей методами электрохимического восстановления diazonиевых солей**

История использования АСД как реагентов для модификации поверхностей началась в 1992 г. с работы Деламара и др. [29], в которой

показано, что ряд аренидазоний тетрафторборатов  $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$  ( $\text{R} = \text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOMe}$ ) при электрохимическом восстановлении в ацетонитриле с  $0.1\% \text{NBu}_4^+ \text{BF}_4^-$  обеспечивает ковалентную прививку соответствующих ароматических радикалов к поверхности стеклоуглеродных электродов (схема 1)

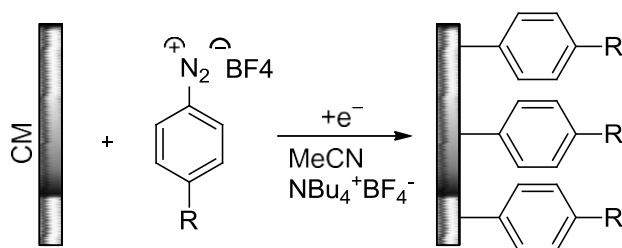


Схема 1. Схема модификации поверхности стеклоуглеродных электродов

Процесс функционализации контролировался по циклической вольтамперограмме, определено положение пика, отвечающего за процесс функционализации поверхности ( $-0,04 \text{ В}$ ). Образующиеся органические слои чрезвычайно прочно связаны с поверхностью и не разрушаются даже при ультразвуковой обработке в среде органических растворителей. Полученные материалы исследовались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS). Авторы предположили, что ключевой стадией процесса модификации является электрохимическое восстановление АСД с выбросом молекулы азота и генерированием соответствующих арильных радикалов, которые, собственно, и атакуют поверхность.

Более подробное изучение структуры иммобилизованных ковалентно связанных слоев на поверхности стеклоуглеродных и графитовых электродов и высокоорганизованного пиролитического графита (HOPG) методом спектроскопии комбинационного рассеяния было проведено в работе [30] на примере  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ . При этом показано, что полосы поглощения всех связей фрагментов  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , ковалентно пришитых к углеродным поверхностям, практически совпадают с полосами поглощения модельного 4-нитробифенила. На основании этого сделан вывод о том, что органический слой на поверхности является мономолекулярным и однородным. Кроме

этого, было проведено сравнение различных методов определения количества нитроарильных радикалов на поверхности (таблица 1).

Таблица 1. Определение количества нитрофенильных групп, привитых к поверхности углеродных материалов

Метод	Количество нитрофенильных групп, моль/см <sup>2</sup>
Интегрирование вольтамперметрического сигнала 4-нитрофенильных групп на поверхности стеклоуглерода <sup>а</sup>	$6,5 \pm 0,5 \times 10^{-10}$
Соотношение XPS сигналов N/C на стеклоуглероде	$4,3 \times 10^{-10}$
Спектроскопия КР на стеклоуглероде	$28 \times 10^{-10}$
Интегрирование вольтамперметрического сигнала 4-нитрофенильных групп на поверхности НОРГ	$1,6 \times 10^{-10}$
Рамановская спектроскопия на НОРГ	$12 \times 10^{-10}$
Рассчитанное количество при плотной упаковке <sup>б</sup>	$12 \times 10^{-10}$

<sup>а</sup> пик получен при электролизе раствора 4-нитрофенилдиазоний тетрафторбората (1 ммоль/л) 10 мин.

<sup>б</sup> результаты получены отнесением геометрической площади нитрофенильного радикала, рассчитанного с помощью Hyperchem Molecular Simulation Program, и площадью электрода.

Некоторое завышение количеств нитрофенильных групп при использовании рамановской спектроскопии на стеклоуглероде по сравнению с другими методами авторы объясняют сложностью вычитания спектров модифицированного и немодифицированного стеклоуглерода. Высокоинтенсивные фононы стеклоуглерода в области  $1360 \text{ см}^{-1}$  накладываются на рамановские сдвиги  $\text{NO}_2$ -группы, что существенно сказывается на интенсивности сигнала. При исследовании рамановских



спектров НОРГ, не имеющего собственных фононов в области  $1300\text{ см}^{-1}$ , результаты количественного определения имеют высокую степень соответствия с теоретически рассчитанными данными.

В работе [31] исследовали области применения модифицированных электродов, полученных по методу [29] с использованием 4-нитробензолдиазоний и 4-карбоксибензолдиазоний тетрафторборатов. Изучалось влияние процессов модификации поверхности стеклоуглеродных электродов на их аналитические характеристики для известных редокс-систем:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  и  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , гидрохинон и ферроцен. В отношении  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  модифицированные электроды показали полный блокирующий эффект - не наблюдается характеристических волн окисления/восстановления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  (рисунок 1.)

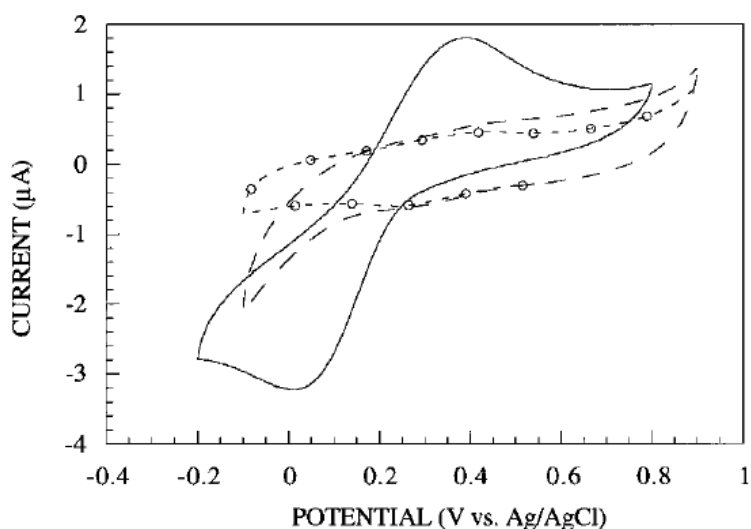


Рисунок 1. Циклическая вольтамперограмма исходного (-), 4-карбоксифенил (- -) и 4-нитрофенил (-О-) модифицированных электродов в 1 мМ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$ , 0,1 М KCl, pH 7, фосфатный буфер при 10 мВ/с.

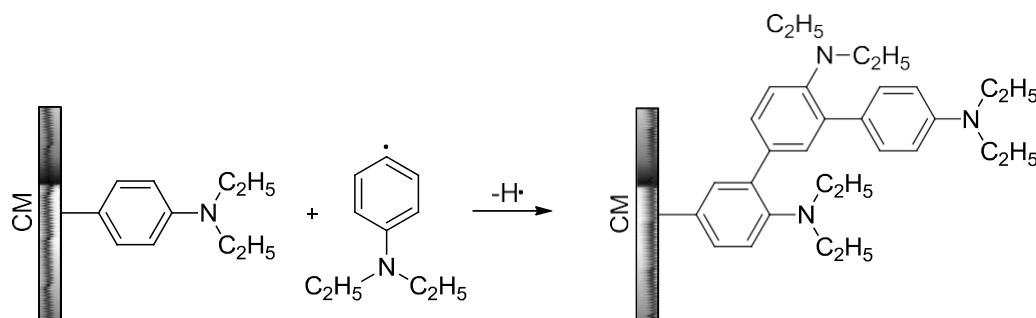
При исследовании редокс-системы  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (1 мМ  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , 0,1 М KCl, pH 7, фосфатный буфер при 10 мВ/с) обнаруженный эффект блокирования не наблюдается для электрода, модифицированного 4-карбоксифенильной группой, но имеет место для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  модификатора. Аналогичная картина наблюдается и при использовании в качестве редокс-

системы гидрохинона (1 мМ гидрохинона, 0,1 М KCl и 1 М HCl при 10 мВ/с). Авторы объясняют данный эффект депротонированием карбокси-группы при  $\text{pH}=7$ , которая не препятствует доступу к поверхности электрода  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , но, с другой стороны, препятствует доступу  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$ , имеющему отрицательный потенциал Доннана. Для подтверждения этого был повторен эксперимент с  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  при различных уровнях pH. Эксперимент показал значительное увеличение аналитического отклика при понижении pH и, следовательно, при протонировании карбокси-групп. Блокирующий эффект нитрофенильного слоя авторы связывают, прежде всего, со значительно более высокой гидрофобностью 4-нитрофенильных групп по сравнению с исходным стеклоглеродом и карбоксифенильным слоем. Те же эффекты наблюдаются и при использовании в качестве редокс-системы гидрохинона при низком pH. При изучении редокс-систем в органических растворителях (5 мМ ферроцена, 0,1 М  $\text{NBu}_4^+\text{BF}_4^-$ /ацетонитрил при 25 мВ/с) 4-нитрофенил- и 4-карбоксифенил-модифицированные электроды показали полный блокирующий эффект. Прежде всего, авторы связывают этот эффект с изменением емкости слоя из-за сольватационных эффектов. Измеренная емкость 4-карбоксифенил-модифицированного электрода в водной среде составила 68,5 мФ/см<sup>2</sup>, в органической (ацетонитрил) – 9,9 мФ/см<sup>2</sup>. Авторами сделано предположение, что в случае 4-нитрофенил модифицированного электрода органический слой имеет более плотную упаковку, и, возможно, частично полимолекулярен. Косвенным образом эти выводы подтверждаются и результатами XPS-спектроскопии. Авторы связывают это прежде все с образованием полициклов на поверхности органического слоя и с образованием диазосоединений с поверхностью.

В работах [32, 33] исследовались мономолекулярные слои 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$ , нанесенного на стеклоглеродные электроды в ходе электрохимического восстановления 4-((4-нитрофенил)дiazенил)бензолдiazоний тетрафторбората 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ . Обнаружено, что при ковалентном взаимодействии с поверхностью

стеклоуглерода NAB находится в сильном сопряжении с конденсированной системой стеклоуглерода (данные спектроскопии и квантово-химического моделирования методом DFT B3LYP/6-31G(d)). Кроме этого, показано, что электрохимический процесс с участием органического монослоя NAB проходит с участием сопряженной системы NAB - поверхность стеклоуглерода за 2 электронных перехода в системе  $\text{NBu}_4^+\text{BF}_4^-/\text{ацетонитрил}$ . Данные результаты были получены с помощью помещенного в электродную ячейку раман-зонда, со снятием спектров КР *in situ*.

Помимо мономолекулярных слоев при модификации поверхностей электродов с помощью АСД известен пример и образования мультимолекулярного слоя [34]. Так, при электрохимической модификации стеклоуглеродных электродов действием 4-диэтиламинобензолдiazоний тетрафторбората на поверхности образуются мультислойные покрытия за счет вторичных процессов арилирования, как показано на схеме:

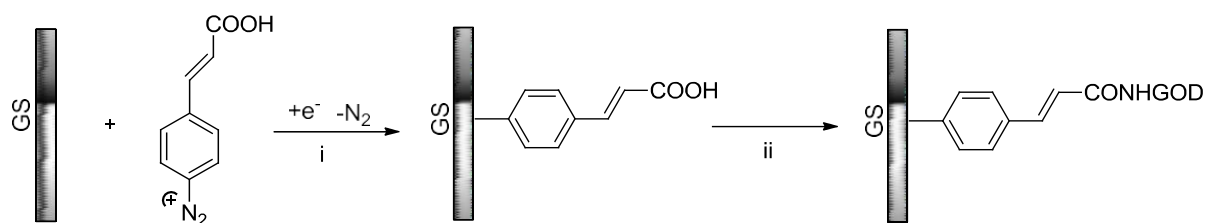


Толщина образующегося слоя, измеряемая с помощью сканирующей силовой микроскопии (SFM), возрастает с увеличением времени электрохимического восстановления от 0,8 нм до 20 нм (при 30 мин). Увеличение толщины слоя коррелирует с увеличением площади характеристических полос колебаний в ИК-спектрах полученных материалов. Причиной образования таких мультислойных покрытий в данном случае является повышенная активность к реакциям арилирования находящегося на поверхности фенильного ядра с высокоэлектронодонорной диэтиламино-группой.

В ряде работ проведена характеристика, аттестация и исследование полученных органических слоев на поверхности углеродных материалов. Так, в работе [35] поверхностно-функционализированные методом электрохимического восстановления тетрафторборатов АСД углеродные пленки исследовались методом атомно-силовой микроскопии (AFM) по оригинальной методике «сцарапывания» органического слоя до твердого субстрата с помощью кантиливера атомно-силового микроскопа. Данный подход существенно облегчает определение толщины и геометрических размеров модифицирующих поверхностных органических пленок. Дальнейшее исследование структуры поверхностных органических слоев продолжено в работе [36]. Сравнение спектров КР и AFM-изображений органических поверхностных слоев, ковалентно связанных с поверхностью и физически сорбированных на ней, позволило доказать наличие связей С-С между органическими радикалами и поверхностью углерода.

В работе [37] исследовалась стабильность монослоев органических радикалов (4-карбоксифенил, 4-нитрофенил, 4-бромфенил) на поверхности стеклоуглерода, полученных по методу [29] и найдены потенциальные «окна», в пределах которых могут применяться модифицированные электроды. Вместе с тем, авторами также отмечается блокирующий эффект органических пленок, нанесенных с помощью методов электрохимического восстановления.

Группа исследователей из Новой Зеландии изучала свойства электродов, модифицированных с помощью АСД с использованием известных органических редокс-систем [38]. Первичная модификация поверхности проводилась по методу [29], а после первичной модификации осуществлена прививка на карбоксильные группы глюкооксидазы (GOD) по схеме:



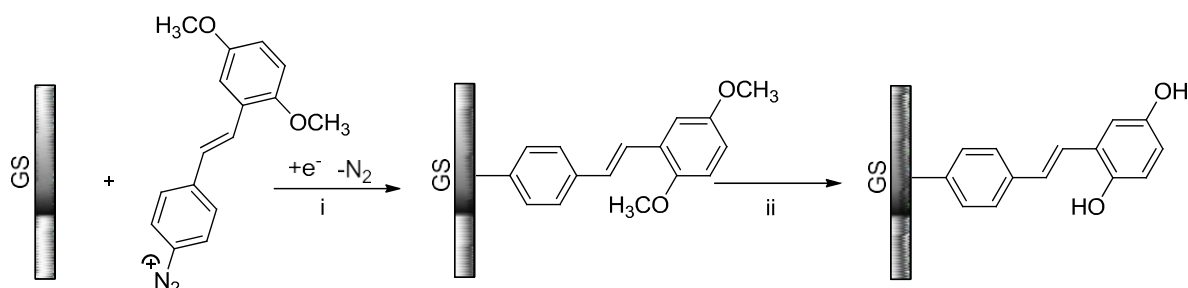
i: MeCN, -1,0 V vs. Ag/AgCl;

ii: 20 mM acetate buffer, 10 mM CMCT, 1 mg/ml GOD, 24 h, 5°C

GOD=glucose oxidase

Показано, что в отсутствии медиатора электрод, модифицированный коричной кислотой с привитой GOD, остается инертным при вольтамперметрическом определении глюкозы. С добавками медиатора (ферроценил-метанол) получен аналитический отклик, хотя линейной зависимости получено не было.

Для получения альтернативного редокс-центра на поверхности электрода проведены следующие превращения:



i: MeCN, -0,7 V vs. Ag/AgCl;

ii: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BBr<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

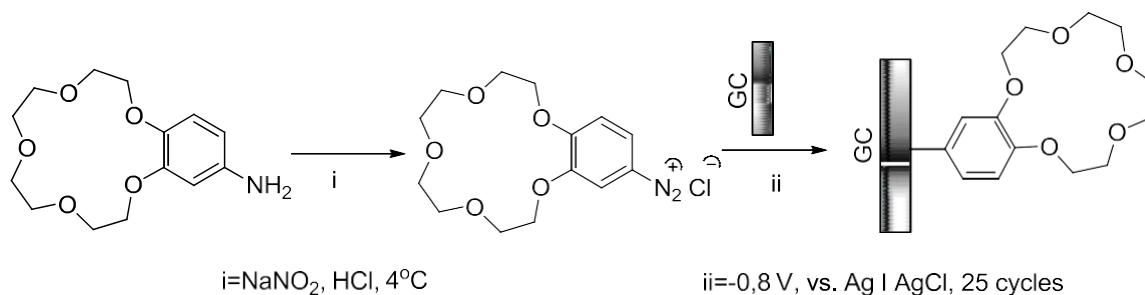
Модифицированный гидрохиноном электрод показал высокую активность в вольтамперметрическом определении глюкозы с сохранением линейности в широком диапазоне концентраций. Авторы связывают этот факт, прежде всего, с сопряжением в структуре ковалентно связанного с поверхностью радикала.

В развитие подходов к функционализации поверхности углеродных материалов, в работе [39] предложен метод модификации ультрананокристаллических алмазных пленок (UNCD) электрохимическим восстановлением АСД. Пленки UNCD наносились на подложку SiO<sub>2</sub> и модифицировались по методу [29] с использованием 4-нитробензолдiazоний и 3,5-дихлорбензолдiazоний тетрафторборатов. Обе diaзониевые соли

давали стойкое покрытие, ковалентно связанное с пленкой UNCD, с явным блокирующим эффектом. Методами XPS был проведен анализ количества органических радикалов на поверхности электродов. Показано, что количество органических молекул растет с увеличением количества циклов электрохимического восстановления диазониевых солей.

В работе [40] изучались характеристики электродов, модифицированных с помощью электрохимического восстановления 4-нитрофенилбензолдиазоний и 4-нитробензолдиазоний тетрафторборатов в разных растворителях (вода и ацетонитрил) методами AFM, XPS и циклической вольтамперографией. Анализ циклических вольтамперограмм продемонстрировал отсутствие принципиальных отличий между процессами электрохимического восстановления в воде и в ацетонитриле. Однако, методами XPS и AFM обнаружено, что в воде преимущественно образуется более тонкий слой, с меньшей степенью покрытия поверхности. Несмотря на это, блокирующий эффект органических пленок в отношении редокс-систем сохраняется в независимости от толщины слоя или степени покрытия поверхности.

Естественно, исследовались возможности практического использования поверхностно-модифицированных электродов. Так, в работе [41] предложен подход к созданию краун-содержащих сенсоров на базе модифицированных стеклоуглеродных электродов. В качестве модифицирующего агента применялась АСД, полученная диазотированием 4'-аминобензо-15-краун-5 под действием  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$ :



Полученный анализатор тестировался известной редокс-системой  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , и был обнаружен блокирующий эффект органической пленки.

Исследования с помощью сканирующей туннельной микроскопии (STM) показали, что полученная пленка мономолекулярна. При измерении емкостных характеристик электрода показано, что полученный сенсор обладает селективностью к катионам калия  $K^+$ , но не  $Na^+$ ,  $Ru^+$  или  $Cs^+$ , что определяется известным высоким сродством 4-бензо-15-краун-5 к катионам калия.

Разработке вольтамперометрических сенсоров на основе краун-эфиров, ковалентно связанных с поверхностями, посвящена также работа [42]. Краун-несущий сенсор для вольтамперметрического определения допамина был получен электрохимическим восстановлением хлорида диазония (схема 2), приготовленного диазотированием соответствующего амина в электрохимической ячейке под действием  $NaNO_2/HCl$ :

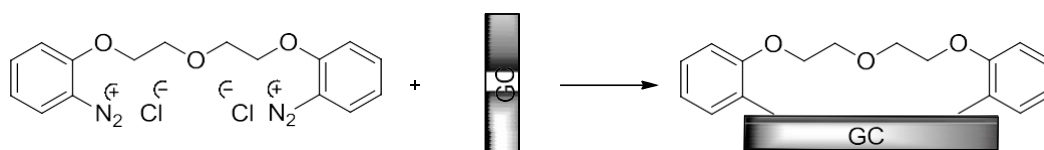


Схема 2. Электрохимическое восстановление хлорида диазония

Ковалентная модификация поверхностей с помощью АСД проводилась не только для углеродных электродов. В 2001 году было обнаружено, что при электрохимическом восстановлении некоторых АСД образуются ковалентные связи ароматических радикалов с железом [43]. Авторами исследовалась активность 11 арилдiazоний тетрафторборатов и 1 одного образца «fast red AI salt» ((a) на схеме 3) при электрохимическом восстановлении в присутствии железного (99,999% Fe) электрода.

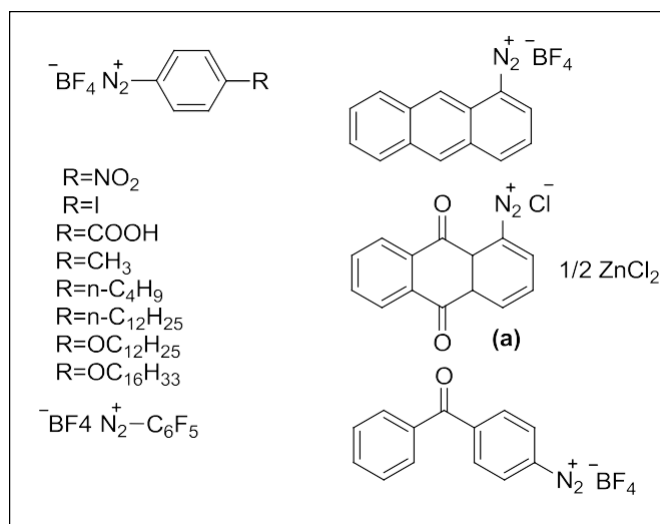


Схема 3. Ароматические соли диазония, использовавшиеся для модификации поверхности железного электрода [43]

Все вышеприведенные АСД показали сходную активность при модификации поверхности железа в ходе электрохимического восстановления. При изучении ИК-спектров модифицированных поверхностей были обнаружены характеристические частоты колебаний функциональных групп ароматических радикалов соединений представленных на схеме 3. Кроме того, в ИК-спектрах были обнаружены частоты колебаний в районе  $800\text{--}860\text{ см}^{-1}$ , а также  $682\text{ см}^{-1}$  и  $762\text{ см}^{-1}$  характерные для деформационных колебаний C-H связей 1,4-замещенного бензольного кольца. По данным XPS выявлены энергетические пики, характеризующие ковалентную связь между углеродом и металлом.

Показано, что, кроме железа, могут подвергаться ковалентной модификации в ходе электрохимического восстановления АСД такие металлы, как Co, Ni, Cu, Zn, Pt, и Au. Полученные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, XPS, циклической вольтамперометрии и спектроскопии обратного резерфордского рассеяния (RBS) [44]. Структура поверхностного органического слоя на металлических электродах детально исследовалась в работах [45-48]

В работе [49] исследовалось влияние поверхности электродов и типа модификаторов на структуру органического слоя. В качестве объектов



выступали золотые и стеклоуглеродные электроды, а в качестве реагентов модификации поверхности - бензолдiazоний и 4-карбоксибензолдiazоний тетрафторбораты. На основании данных циклической вольтамперометрии показано, что модификация золотых электродов незначительно изменяет аналитический сигнал редокс-системы на основе ферроцена. Модификация же поверхности стеклоуглеродного электрода с использованием данных солей диазония приводит к блокирующему эффекту для этой редокс-системы.

Исследование механизмов электрохимического восстановления диазониевых солей в процессах модификации золотых электродов проведено в работах [50-52]. Помимо металлов, электрохимической модификации поверхности с применением диазониевых солей могут подвергаться и многие интерметаллиды (ZnNi и др.) [53].

Недавно [54] продемонстрирована возможность функционализации поверхности золотых электродов с помощью диазониевых солей, с антителами (Ab) в качестве заместителей, для создания сложных биоконструкций на поверхности (схема 4).

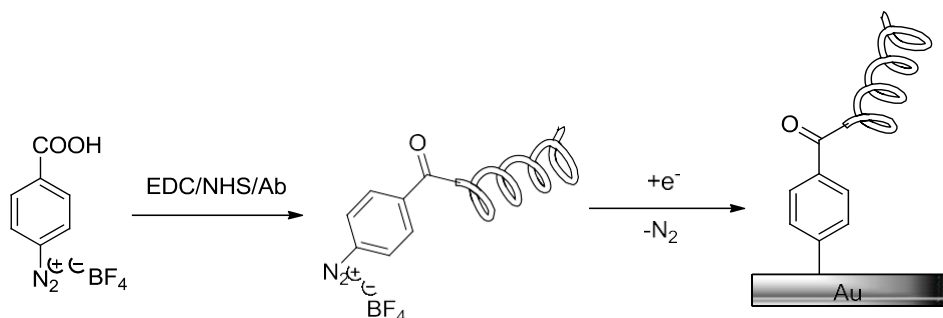
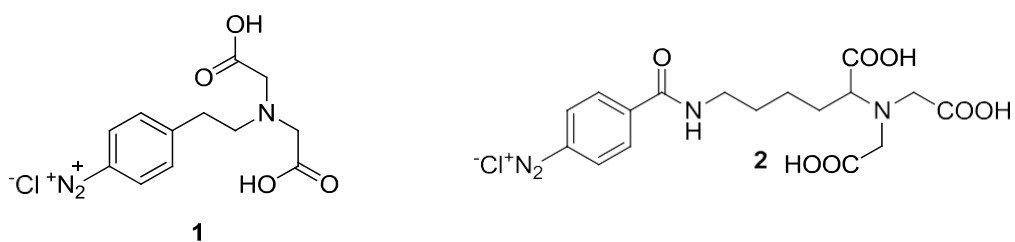


Схема 4. Функционализация поверхности золотых электродов с помощью диазониевых солей

В перспективе полученные материалы могут быть использованы в медицинской диагностике для селективного детектирования антител.

Возможность селективного определения охратоксина А на поверхностно-модифицированных золотых электродах продемонстрирована в работе [55].

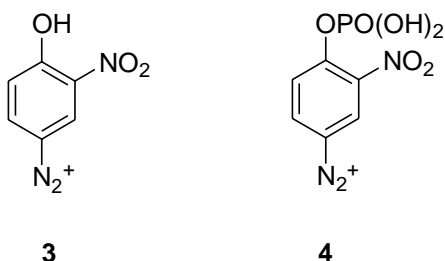
В работе [56] предложен метод иммобилизации на поверхности углеродного электрода меченых гистидиновой меткой белков. Основная идея авторов заключалась в аффинном связывании меченых белков с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ , связанными с лиганд-содержащими группами (остатки иминодиуксусной (IDA) или нитрилотриуксусной (NTA) кислот), ковалентно иммобилизованными на поверхности методами электрохимического восстановления соответствующих АСД. Для этого синтезировали diazonий хлориды **1** и **2**, несущие хелатирующие группы.



Модификация электродов проводилась с использованием растворов солей **1** и **2** в охлаждаемой электрохимической ячейке. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ni}_2^{2+}$  иммобилизовывались на модифицированные электроды при выдерживании последних в растворе  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ . Полученные материалы с нанесенными катионами  $\text{Cu}^{2+}$  характеризовались XPS, где обнаруживались как пики  $\text{Cu}^{2+}$ , так и пики, характеризующие четвертичный атом азота и карбонильный углерод.

Степень покрытия поверхности, определенная с помощью вольтамперометрии, для полученных материалов оказалась близкой к расчетному значению, из чего авторами сделан вывод, что слой преимущественно мономолекулярен. После иммобилизации катионов  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности проводилось аффинное связывание меченых гистидиновой меткой белков (пероксидаза хрена – His-HRP и зеленый флуоресцентный протеин – His-GFP). Методами циклической вольтамперометрии, XPS, ИК-спектроскопии показано, что белки прочно связываются с поверхностью модифицированного материала. Для электрода с нанесенным His-GFP авторами проведено микроскопическое наблюдение во флуоресцентном диапазоне.

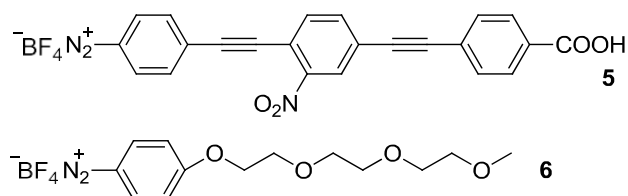
Другой тип специфических сенсоров для детектирования гидразина, щелочной фосфатазы, витамина С и мочевой кислоты был получен электрохимической функционализацией поверхности стеклоуглеродного электрода с помощью АСД **3** и **4** соответственно, синтезируемых *in situ* в электрохимической ячейке [57-60]



Образующие на поверхности нитрофенольные слои электрохимически восстанавливаются до соответствующих аминопроизводных.

В работе [61] предложен метод модификации поверхности электрода полимерным электролитом на основе фторсульфонимидов через электрохимическое восстановление соответствующей АСД.

Для получения сенсоров для электрохимического анализа белков в качестве модификаторов поверхности использовали тетрафторборатные диазониевые соли **5** и **6** [62]



Использование различных по структуре модификаторов позволило создать эффективный проводящий органический слой и снизить блокирующий эффект. Полученные электроды использовались для определения различных протеинов (бычий альбумин, пероксидаза хрена).

Для создания сенсора для определения меди (II) разработан синтетический подход к прививке олигопептидных хелатов на модифицированных электрохимическим восстановлением АСД стеклоуглеродных электродах (схема 5) [63].

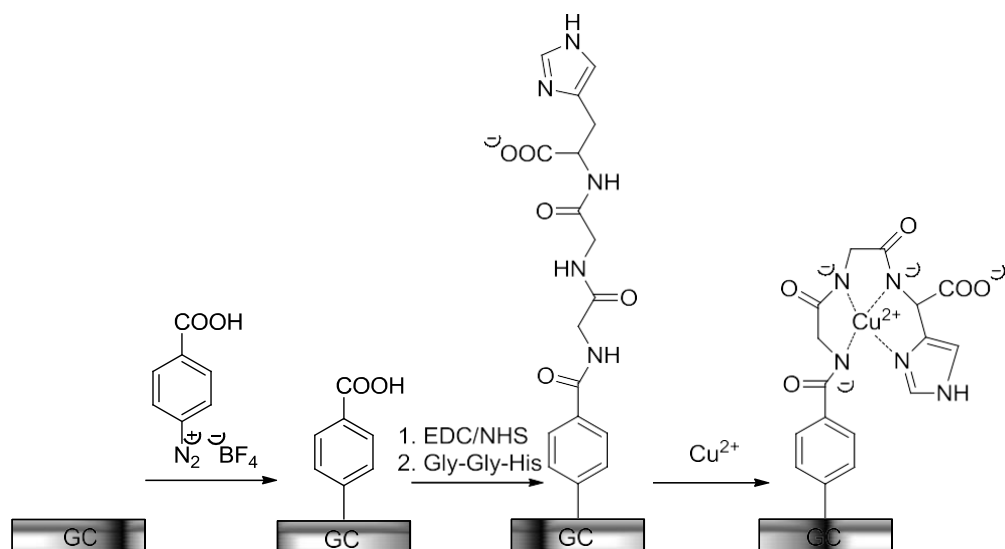


Схема 5. Синтез специфического сенсора для катионов  $\text{Cu}^{2+}$  [72]

Поверхностно модифицированные электроды были охарактеризованы методами XPS, циклической вольтамперометрии; показана высокая селективность в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии мешающих катионов.

В развитие подходов к синтезу активных функциональных групп на поверхности, в работе [64] предлагается использование 4-аминоэтилбензолдiazоний тетрафторбората для электрохимической функционализации поверхности стеклоуглеродного электрода. 4-Аминоэтилфенильный остаток, по мнению авторов, является универсальным субстратом для многих дальнейших превращений с целью получения специфических сенсоров (схема 6):

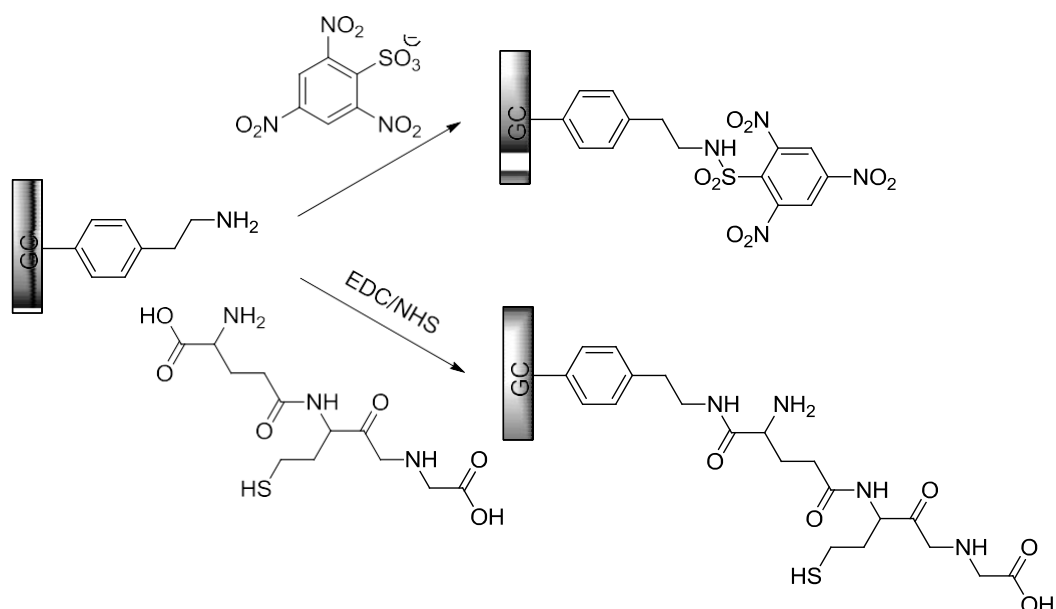
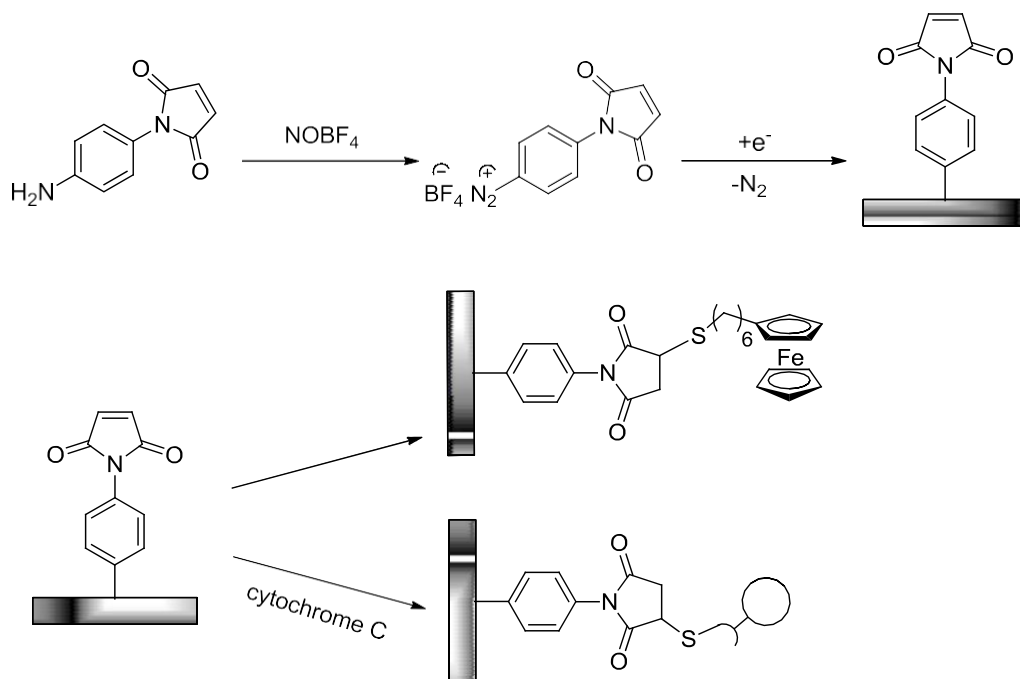


Схема 6. Функционализация поверхности электрода с использованием 4-аминоэтилфенильной группы в качестве универсального линкера [64].

Модифицированные электрохимическим восстановлением АСД электроды могут быть использованы и для определения катионов металлов на поверхности [65]. В качестве активных групп использовались остатки 4-бензолсульфокислоты, нанесенные методом электрохимического восстановления АСД из сульфаниловой кислоты. Активность полученного органического слоя была исследована на примере иммобилизации катионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

В работе [66] описана модификация поверхности электрохимическим восстановлением катионов диазония, генерируемых *in situ* в ацетонитрильном растворе. Процесс исследовался на примере п-нитробензолдiazониевых катионов.

Подбор эффективных линкеров для иммобилизации на поверхности электродов биомолекул является актуальной задачей. В работе [67] предложен универсальный линкер для иммобилизации электроактивных и биологических молекул:



N-фенилмалеимид, иммобилизованный на поверхности, показал себя высокоактивным субстратом для дальнейших превращений.

Одним из последних достижений в области электрохимической модификации поверхности электродов является проведение процесса в воде [68]. Для растворения в воде тетрафторборатов арилдiazония получали комплексы типа хозяин-гость с  $\beta$ -циклодекстрином.

### ✓ Соли diaзония, как реагенты для ковалентной модификации поверхности наноматериалов

Модификация поверхности различных наноматериалов, как уже отмечалось выше, является ключевым методом для придания им различных свойств. Особенно важен этот процесс для практического использования полученных композитных органо-неорганических материалов в медицине и биотехнологии [69-73]. Одним из главных условий успешного использования поверхностно-модифицированных наноматериалов является прочность связывания органических групп с поверхностью. Этим требованиям наиболее соответствует ковалентная, «специфическая» модификация поверхности наноматериалов [74, 75].

Способность АСД к реакциям с поверхностями наноматериалов с выбросом молекулы азота и ковалентному связыванию образующихся радикалов с поверхностями обнаружена сравнительно недавно. Первые и основополагающие работы в данном направлении были проведены группой профессора Тура из университета Райса, Техас, США [76-79]. Авторами были исследованы различные подходы к модификации поверхностей. Так, в работе [77] проводилась функционализация поверхности нанотрубок электрохимическим восстановлением диазониевых солей в ацетонитриле (схема 7):

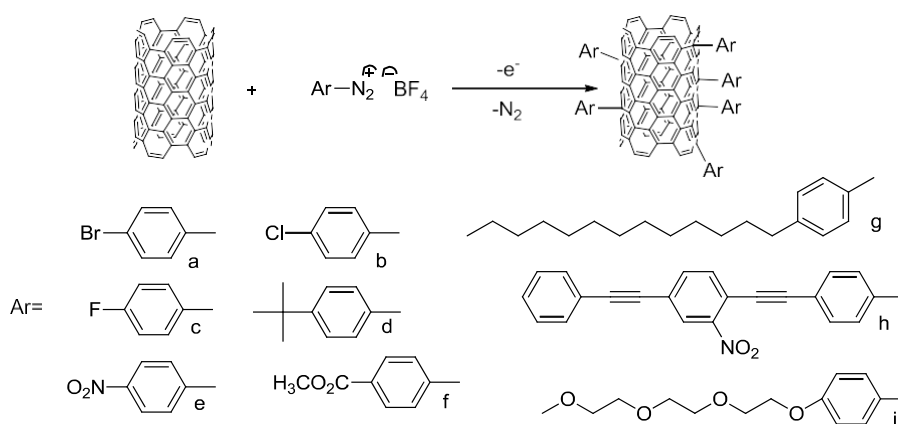


Схема 7. Электрохимическая функционализация поверхности нанотрубок различными диазониевыми солями [77]

Для доказательства процесса функционализации использовались методы УФ-спектроскопии, спектроскопии ИК-, КР и термogrавиметрического анализа.

УФ-спектры дисперсий полученных функционализированных материалов исследовались на примере нанотрубок, модифицированных п-бромбензолдиазоний тетрафторборатом (SWCNT-a). В УФ-спектрах исходных нанотрубок в области 1000-1500 нм наблюдается сингулярность, которую авторы связывают с электронными переходами в области высокосопряженной  $\pi$ -системы нанотрубок. Исчезновение сингулярности после модификации поверхности связано, прежде всего, с нарушением высокосопряженной  $\pi$ -электронной системы нанотрубок в результате образования С-С связей с арильными радикалами на поверхности.

Рамановские спектры исходных нанотрубок содержат 2 сильные полосы: моды радиального «дыхания» ( $230\text{ см}^{-1}$ ) и тангенциальные ( $1590\text{ см}^{-1}$ ). Также в спектрах присутствует слабая полоса при  $1290\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к сигналам неупорядоченного  $sp^3$ -гибридизованного углерода в гексагональной структуре стенки нанотрубки. В поверхностно-функционализированных нанотрубках (SWCNT-a) интенсивность полосы при  $1290\text{ см}^{-1}$  существенно возрастает, что свидетельствует о появлении дополнительных количеств  $sp^3$ -гибридизованного углерода, образующегося в результате связывания с арильными радикалами на поверхности. В ИК-спектрах полученных материалов обнаруживаются характеристические полосы колебаний связей арильных радикалов Ar. При термическом разложении функционализированных нанотрубок SWCNT-a в аргоне происходит необратимый термолиз арильных радикалов с восстановлением высокосопряженной системы  $\pi$ -электронной системы нанотрубок (метод ТГА), что подтверждено данными ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Способность солей диазония к взаимодействию с поверхностями углеродных нанотрубок без электрохимического содействия также продемонстрирована в работах Тура и др. [76] (схема 8):

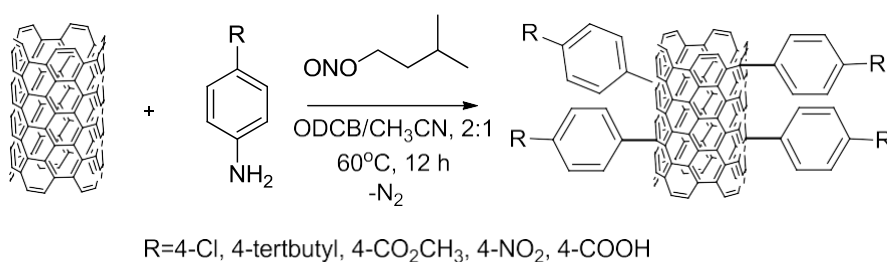


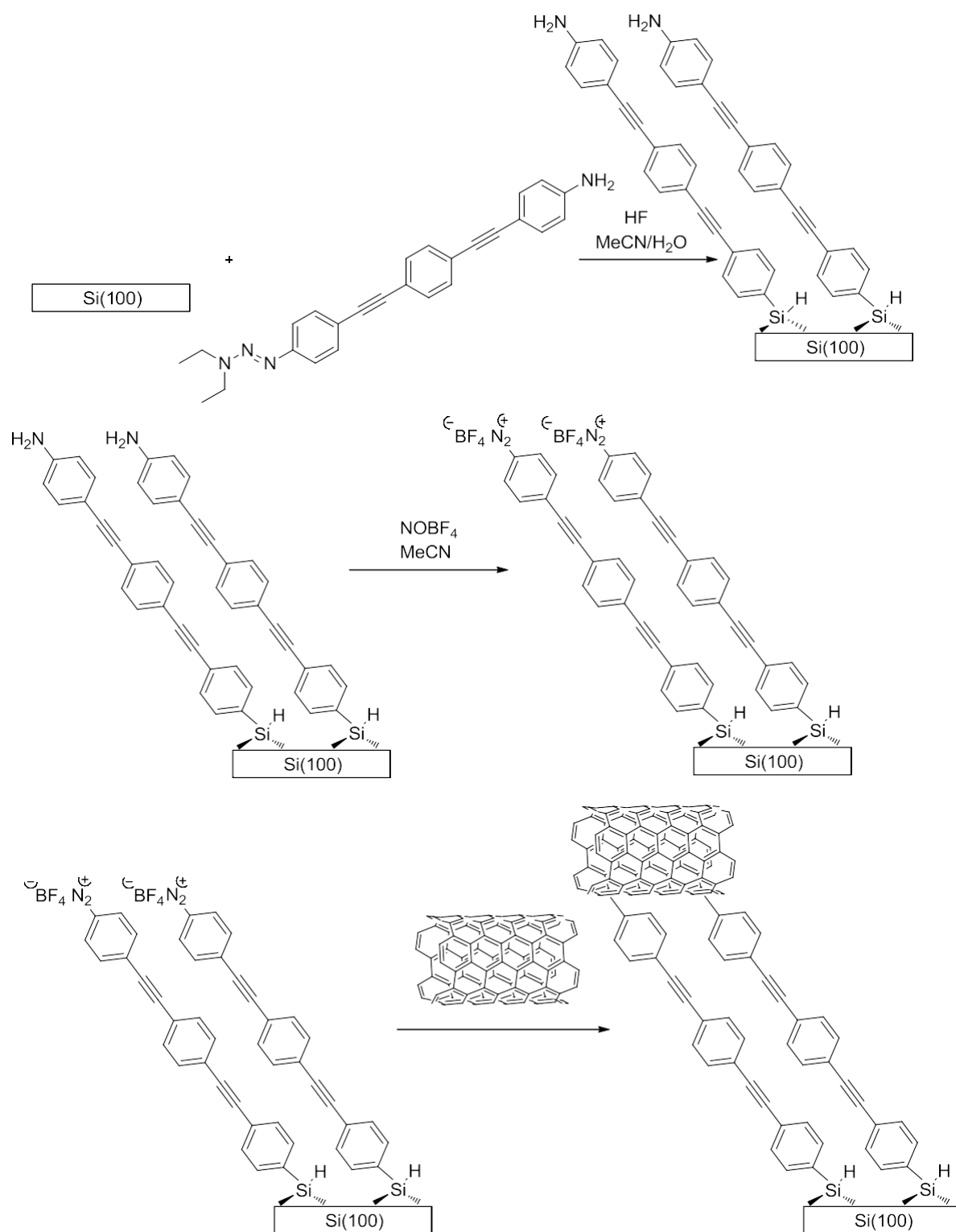
Схема 8. Спонтанная функционализация поверхности нанотрубок *in situ* генерируемыми диазокатионами [76]

В качестве растворителя использовалась смесь о-дихлорбензола и ацетонитрила в соотношении 2:1. В дальнейшем, авторами разработан метод функционализации в отсутствии растворителя при тщательном перемешивании нанотрубок и диазониевых солей [79]. Мягким и



эффективным методом спонтанной «дiazониевой» модификации нанотрубок является реакция арилдiazоний тетрафторборатов в воде в присутствии додецилсульфата натрия [78], а также diaзокатионами, генерируемыми *in situ* в водных суспензиях [80]. Краткий итог по проведенным исследованиям в области функционализации поверхности нанотрубок приведен в работе [81]. Квантово-химическое исследование функционализированных углеродных нанотрубок методами *ab initio* показало, что образующаяся связь арильный радикал – стенка нанотрубки является ковалентной и расположена перпендикулярно поверхности [82]. Данные квантово-химических исследований в дальнейшем были подтверждены исследованиями спектров КР функционализированных нанотрубок [83].

Разработанные методы функционализации поверхности нанотрубок использовались и для иммобилизации нанотрубок на поверхности пассивированного кремния [84]. Иммобилизация проводилась в 2 этапа: функционализация поверхности кремния ароматическими триазенами в качестве источника diaзокатионов с дальнейшим diaзотированием поверхностных аминогрупп и ковалентным связыванием углеродных нанотрубок по схеме:



Полученные материалы могут использоваться как потенциальные гибридные органо-неорганические полупроводники.

Известен метод получения водорастворимых нанотрубок через модификацию поверхности АСД, содержащими сульфо-группы [85].

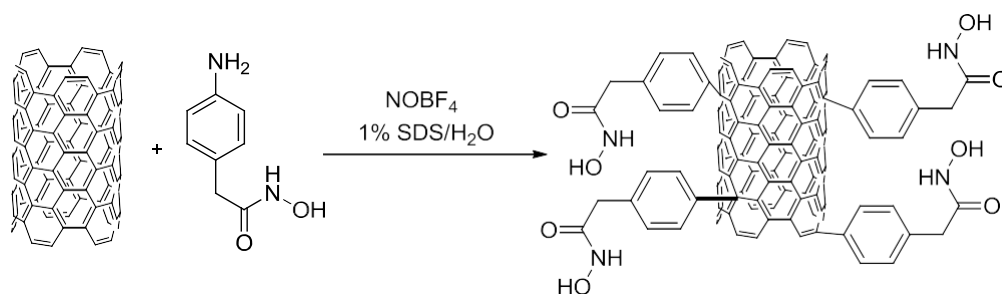
Методы спонтанной ковалентной модификации поверхности углерода использовались для создания высокоупорядоченных углеродных материалов с управляемым размером пор [86]. Высокоупорядоченный углерод модифицировался диазокатионами, генерируемыми *in situ*. Полученные материалы исследовались методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, многоточечной адсорбцией БЭТ и сканирующей электронной микроскопией. В результате модификации поверхности размер пор в упорядоченном углеродном материале уменьшается от 3 нм до 1,4 нм, что позволяет создавать материалы с контролируемым размером пор.

Метод ковалентной функционализации углеродных нанотрубок был успешно применен для создания полимерных композитов [87]. Углеродные нанотрубки, функционализированные полистиролсульфонатом натрия, модифицировались диазотированным полимером в тонких пленках. Реакция модификации инициировалась УФ-облучением тонких пленок полимеров. Полученный материал охарактеризовывался комплексом методов (атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния). Авторами показано, что сшитый полимер обладает высокой устойчивостью к действию органических растворителей.

Изучалась реакционная способность углеродных нанотрубок различного типа в реакциях модификации поверхностей АСД [88] и показано, что проводящие нанотрубки имеют более высокую реакционную способность, чем полупроводящие. В этой же работе было проанализировано влияние ПАВов на процесс модификации. Так, проведение процесса в 1% Pluronic F-87 (неионный блок-сополимер полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля) является предпочтительным сравнительно с додецилсульфатом натрия.

Ковалентная модификация одностенных углеродных полупроводящих нанотрубок является также ключевой стадией и в создании электронных устройств [89]. Для функционализации поверхности SWCNT авторами

использовались катионы диазония, генерируемые *in situ* из 4-аминофенилгидроксамовой кислоты:



Фенилгидроксамовая кислота способна избирательно сорбироваться оксидами металлов в присутствии  $\text{SiO}_2$ . Именно этот эффект решил проблему иммобилизации нанотрубок на двухслойные покрытия  $\text{HfO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  (рисунок 2).

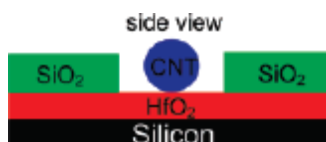


Рисунок 2. Схематическое изображение модифицированных фенилгидроксамовой кислотой SWCNT, иммобилизованных на пленке  $\text{HfO}_2$  [89]

Разработанный метод позволил создавать макроразмерные ансамбли иммобилизованных нанотрубок для электроники.

Параллельно исследовались возможности функционализации поверхности одностенных углеродных нанотрубок с использованием электрохимической активации. Так, в работах [90, 91] для модификации успешно применялась электрохимическое восстановление АСД, по аналогии с работой [29].

Метод электрохимического восстановления применялся также для модификации поверхности углеродных волокон 4-(1-бромэтил)бензолдиазоний тетрафторборатом [92]. Полученные арильные радикалы на поверхности волокна служили инициаторами для проведения процессов радикальной полимеризации различных винильных производных.

Методы функционализации углеродных нанотрубок электрохимическим восстановлением АСД использовались при создании высокоселективных мембран с заданным размером пор для электроуправляемой диффузии отдельных соединений [93, 94]. Мембрана из одностенных углеродных нанотрубок была получена по методу, описанному в работе [95] и использовалась в качестве рабочего электрода в электрохимической ячейке в процессе электрохимической функционализации. Модифицированные п-карбоксибензолдиазоний тетрафторборатом мембраны показали значительное увеличение пропускной способности для положительно заряженных ионов при наложении разности потенциалов.

В работе [96] для инициирования функционализации мультистенных углеродных нанотрубок диазониевыми солями использовался инициатор радикального типа - 4,4'-азобисизобутиронитрил.

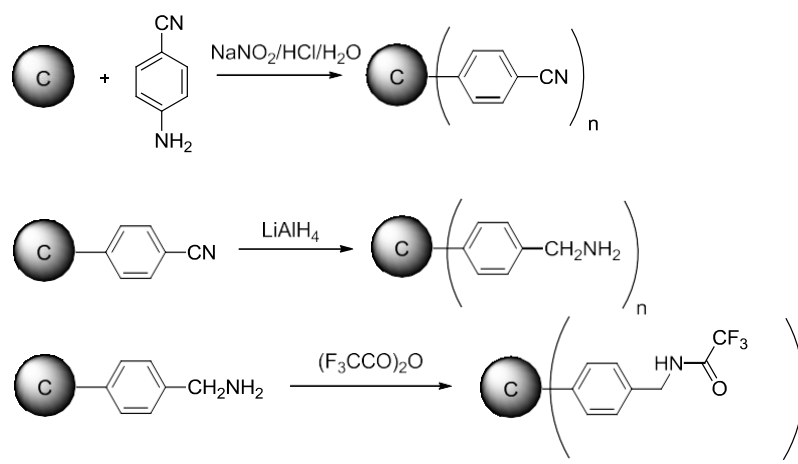
В качестве химических реагентов, катализирующих реакцию «диазониевой» модификации поверхности углеродных материалов, используются также восстановители. Например, модификация поверхности графитового порошка проводилась методом восстановления 2-нитро-4-хлорбензолдиазоний хлорида фосфорноватистой кислотой [97]. Полученные материалы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ТГА и комплексом электрохимических методов. В дальнейшем подобный метод был использован для модификации поверхности графитового порошка п-карбоксибензолдиазоний хлоридом с последующими химическими превращениями поверхностных карбокси-групп остатками цистеина [98], и полученный материал использовался для селективного удаления ионов  $\text{Pd}^{2+}$  из растворов.

Исследователей также закономерно интересовала активность АСД в отношении других субстратов для поверхностной функционализации. Так, изучалась активность АСД по отношению к поверхности металлов [99, 100]. Главным отличием метода модификации наноразмерных порошков металлов

от методов модификации наноразмерных углеродных материалов является в данном случае то, что синтез наночастиц проводится в растворах солей диазония и образование связи металл-углерод происходит в момент генерирования наночастиц. Данный подход позволяет получать высокостабильные наночастицы металлов малых размеров (от 2 до 10 нм), покрытые оболочками из органических функциональных групп. Полученные наночастицы характеризовались методами туннельной электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР.

В 2008 году появились сообщения о том, что 4-нитробензолдиазоний тетрафторборат может являться эффективным реагентом для ковалентной модификации поверхности наноалмазов, инициируемой ультразвуком [101].

Беланже и др. было показано, что арилдиазоний хлориды, получаемые *in situ*, способны к ковалентной модификации поверхности графитового порошка [102]. Кроме того, авторами проведен ряд превращений поверхностных групп по схеме:



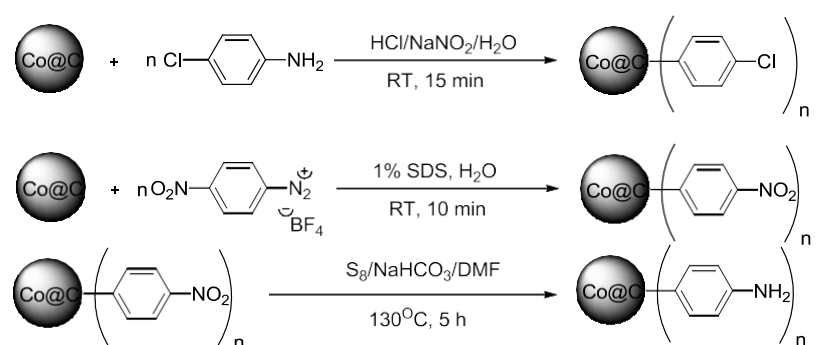
Полученные продукты охарактеризовывались методами XPS и многоточечной абсорбцией азота по БЭТ, и показано, что ковалентная функционализация поверхности порошка преимущественно уменьшает удельную поверхность.

Исследования активности арилдиазоний тетрафторборатов в отношении углеродных материалов привели к разработке метода ковалентной функционализации графенов [103]. Оказалось, что обработка

графеновых слоев, выращенных на пластинках карбида кремния, раствором п-нитробензолдиазоний тетрафторбората в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  в ацетонитриле в течение 20 часов приводит к ковалентному связыванию п-нитрофенильных радикалов с поверхностью. Полученные объекты исследовались методами ИК-спектроскопии и XPS. Содержание п-нитрофенильных групп, определенное методом циклической вольтамперометрии, составило  $1 \times 10^{15}$  молекул/см<sup>2</sup>.

Методы модификации углеродсодержащих поверхностей наноразмерных материалов с помощью АСД использовались и для функционализации суперпарамагнитных наночастиц металлов, покрытых углеродом [104, 105]. При этом показано, что наночастицы кобальта, покрытые углеродными слоями, являются наиболее перспективным субстратом для ковалентной функционализации поверхности и последующего практического применения в медицине, органическом синтезе и других областях [24].

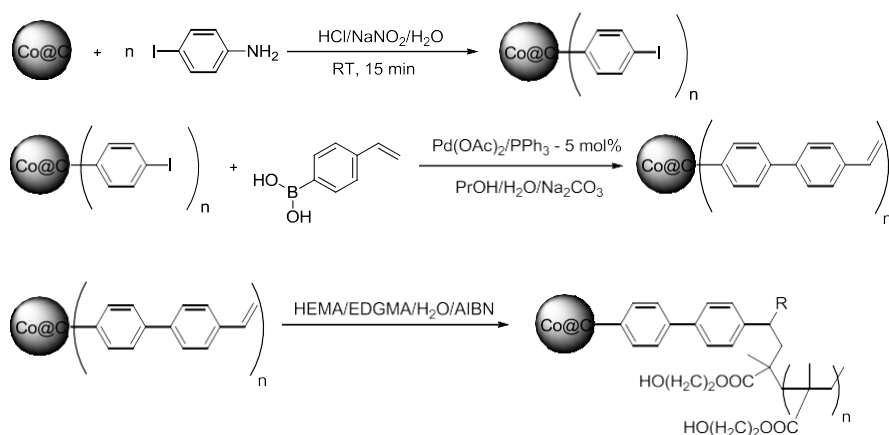
В работах [104, 105] предложен ряд подходов к функционализации поверхности наноразмерных металлов, покрытых углеродом, различными диазониевыми солями:



Установлено, что диазониевые соли, в независимости от природы аниона и способа получения, способны модифицировать поверхности наноразмерных порошков кобальта, покрытых углеродом, а органические группы на поверхности могут подвергаться дальнейшим превращениям.

Исследование процессов модификации подобных порошков привели к выводу о том, что поверхностные углеродные слои обладают графеновой структурой [106].

В работе [107] продемонстрировано превосходство поверхностно-функционализированных наноматериалов перед исходными, нефункционализированными. Авторами получены магнитные полимерные композиты (сополимер 2-гидроксиметилметакрилата (HEMA) и этиленгликольдиметилакрилата (EGDMA)) на основе модифицированных наночастиц кобальта, покрытых углеродом (Co@C), и немодифицированных наночастиц (Co/C). Модификация поверхности с дальнейшим процессом сополимеризации проводилась по схеме:



Оказалось, что при использовании поверхностно модифицированных частиц полученный композит отличается высокими механическими характеристиками (рисунок 3):

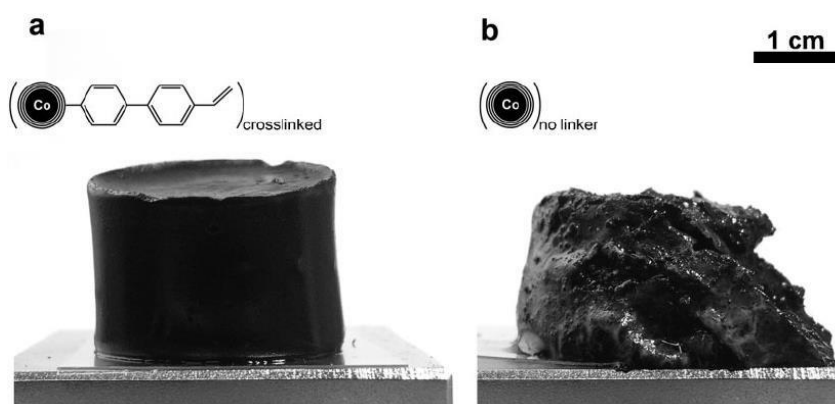
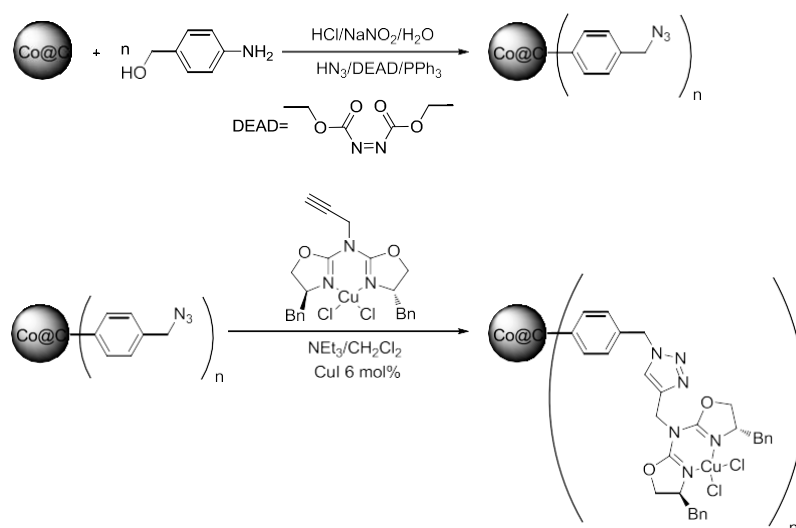




Рисунок 3. Сравнение механических свойств сшитого композита с модифицированными Co@C (а) и несшитого композита с исходными наночастицами Co@C (b) [107]

Полученный сшитый композит обладает памятью формы и является магниточувствительным.

Описано использование ковалентно модифицированных наночастиц Co@C для магнитной сепарации катализаторов в органическом синтезе [108]. Авторами предложена оригинальная концепция использования известного хирального катализатора бензоилирования *гем*-диолов – пропаргилированного комплекса азабисоксазолина с медью (II) (AzaBOX). Основная идея концепции – ковалентная иммобилизация катализатора AzaBOX на поверхности суперпарамагнитных наночастиц Co@C с использованием солей диазония как реагента для ковалентной модификации поверхности и методологии «click-chemistry» для иммобилизации хирального катализатора:



Полученный магнитоуправляемый катализатор использовался в энантиоселективном синтезе монобензоилированного 1,2-дифенилэтандиола (схема 9) в условиях непрерывного проточного синтеза (рисунок 4).

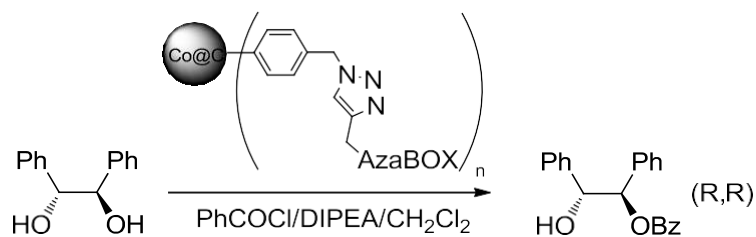


Схема 9. Энантиоселективный синтез бензолированных гем-диолов с использованием магнитоуправляемого катализатора [108]

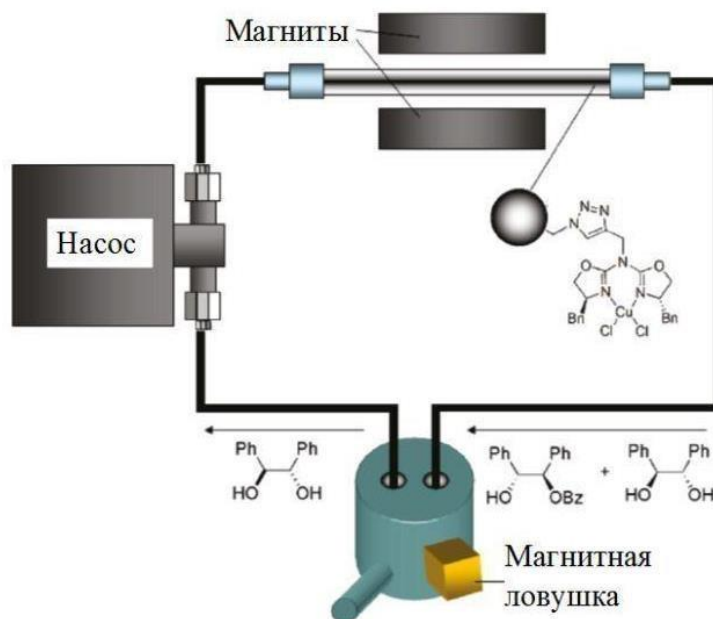


Рисунок 4. Принципиальная схема реактора проточного синтеза монобензоилированных гем-диолов [108]

При этом была достигнута 97% энантиомерная чистота продукта, а магнитные свойства наночастиц Co@C позволяют эффективно отделять катализатор и использовать его в проточном режиме.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang, Plasma-surface modification of biomaterials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2002. – 36. – 5-6. – 143-206;
2. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials*. – 2005. – 26. – 18. – 3995-4021;
3. Mazolla L. Commercializing nanotechnology // *Nature Biotechnology*. – 2003. – 21. – 10. – 1137-1143;
4. Kubik T., Bogunia-Kubik K., Sugisaka M. Nanotechnology on Duty in Medical Applications // *Current Pharmaceutical Biotechnology*. – 2005. – 6. – 17-33;
5. Schrand A.M., Hens S.A. et al. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2009. – 34. – 1. – 18-74;
6. Otsuka H., Nagasaki Y., Kataoka K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications // *Adv. Drug. Del. Rev.* – 2003. – 55. – 403-419;
7. Sanvicens N., Pilar Marco M. Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine // *Trends in Biotech.* – 2008. – 26. – 8. – 425-433;
8. Davis M.E., Chen Z., Shin D.M. Nanoparticles therapeutics: an emerging treatment modality for cancer // *Nat. Rev.* – 2008. – 7. – 771-782;
9. Gooding J.J. Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes // *Electroanalysis*. – 2008. – 20. – 6. – 573-582;
10. Pridgen E.M., Langer R., Farokhzad O.C. Biodegradable, polymeric nanoparticles delivery systems for cancer therapy // *Nanomedicine*. – 2007. – 2. – 5. – 669-680;

11. Naka K., Narita A., Tanaka H. and all. Biomedical applications of imidazolium cation-modified iron oxide nanoparticles // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – 19. – 1421-1429;
12. Goddard J.M., Hotchkiss J.H. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – 32. – 698-725;
13. Schrand A.M., Ciftan Hens S.A. and all. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* – 2009. – 34. – 1. – 18-74;
14. Polsky R., Harper J.C. and other. Electrically addressable cell immobilization using phenylboronic acid diazonium salt // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - 47. - 2631-2634;
15. Belder D., Ludwig M. Surface modification in microchip electrophoresis // *Electrophoresis.* – 2003. – 24. – 3595-3506;
16. Huang H., Pierstoff E. and all. Active Nanodiamond Hydrogel for Chemotherapeutic Delivery // *Nano Lett.* – 2007. – 7. – 11. – 3305-3314;
17. Wan S., Huang J. and all. Biocompatible superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions stabilized with poly(ethylene glycol)-oligo(aspartic acid) hybrids // *J. Biomed. Mat. Res. A.* – 2006. – 80A. – 4. – 946-954;
18. Ackerson C.J., Sykes M.T., Kornberg R.D. Defined DNA/nanoparticles conjugates // *PNAS.* – 2010. – 102. – 38. – 13383-13385;
19. Lemarchand C., Gref R., Couvreur P. Polysaccharide-decorated nanoparticles // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2004. – 58. – 327-341;
20. Alexis F., Basto P. and all. HER-2-targeted nanoparticle affibody bioconjugates for cancer therapy // *ChemMedChem.* – 2008. – 3. – 1839-1843;
21. Kato K., Sato H., Iwata H. Immobilization of histidine-tagged recombinant proteins onto micropatterned surfaces for cell-based functional assays // *Langmuir.* – 2005. – 21. – 16. – 7071-7075;

22. Ma Y., Yue B. Yu L. and all. Artificial construction of the magnetically separable nanocatalyst by anchoring nanoparticles on functionalized carbon-encapsulated nickel nanoparticles // J. Phys. Chem. C. – 2008. – 112. – 472-475;
23. Hong S.Y., Tobias G. and all. Atomic-scale detection of organic molecules coupled to single-walled carbon nanotubes // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – 129. – 36. – 10966-10967;
24. Herrmann I.K., Grass R.N., Stark W.J. High-strength metal nanomagnets for diagnostics and medicine: carbon shells allow long-term stability and reliable linker chemistry // Nanomedicine. – 2009. – 4. – 7. – 787-798;
25. Solanki A., Kim J.D., Lee K.-B. Nanotechnology for regenerative medicine: nanomaterials for stem cell imaging // Nanomedicine. – 2008. – 3. – 4. – 567-578;
26. Gooding J.J. Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes // Electroanalysis. – 2008. – 20. – 6. – 573-582;
27. Ganesan R., Lee H.-J., Kim J.-B. Photoactive diazoketo-functionalized self-assembled monolayer for biomolecular patterning // Langmuir. – 2009. – 25. – 16. – 8888-8893;
28. Du D., Ding J. and all. In situ electrodeposited nanoparticles for facilitating electron transfer across self-assembled monolayers in biosensor design // Talanta. – 2008. – 74. – 1337-1343;
29. Delamar M., Hitmi R. et al. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. - 5883-5884;
30. Liu Y.-C., McCreery R.L. Reactions of organic monolayers on carbon surfaces with unenhanced raman spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - 117. - 11254-11259;
31. Saby C., Ortiz B., Champagne G.Y. and others. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect

- of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups // *Langmuir*. – 1997. – 13. – 6805-6813;
32. Liu Y.-C., McCreery R.L. Raman spectroscopic determination of the structure and orientation of organic monolayers chemisorbed on carbon electrode surface // *Anal. Chem.* – 1997. – 69. – 2091-2097;
  33. Itoh T., McCreery R.L. In situ Raman spectroelectrochemistry of electron transfer between glassy carbon and a chemisorbed nitroazobenzene monolayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124. – 36. – 10894-10902;
  34. Kariuki J.K., McDermott. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts // *Langmuir*. – 2001. – 17. – 5947-5951;
  35. Anariba F., DuVall S.H., McCreery R.L. Mono- and multilayer formation on carbon surfaces monitored with atomic force microscopy «scratching» // *Anal. Chem.* – 2003. – 75. – 3837-3844;
  36. Anariba F., Viswanathan U., Bocian F. D. and other. Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FT-IR and Raman Spectroscopy // *Anal. Chem.* – 2006. – 78. – 9. – 3104-3112;
  37. D'Amours M., Belanger D. Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon surface // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – 107. – 4811-4817;
  38. Hall S.B., Yang X., Officer D.L. and other. Glassy carbon based sensors // *Synth. Met.* – 2003. – 137. – 1429-1430;
  39. Wang J., Firestone M.A. and other. Surface functionalization of ultrananocrystalline diamond films by electrochemical reduction of aryldiazonium salts // *Langmuir*. – 2004. – 20. – 11450-11456;
  40. Brooksby P.A., Downward A.J. Electrochemical and atomic force microscopy study of carbon surface modification via diazonium reduction in aqueous and acetonitrile solution // *Langmuir*. – 2004. – 20. – 5038-5045;

41. Morita K., Yamaguchi A., Teramae N. Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – 563. – 249-255;
42. Isbir A.A., Solak A.O. and other. Preparation and characterization of diethylene glycol bis(2-aminophenyl)ether-modified glassy carbon electrode // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – 573-564. – 26-33;
43. Adenier A., Bernard M.-C., Chehimi M.M. and other. Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – 123. – 4541-4549;
44. Bernard M.-C., Chausse A., Cabet-Deliry E. and other. Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryl diazonium salts // *Chem. Mater.* – 2003. – 15. – 18. – 3450-3462;
45. Laforgue A., Addou T., Belanger D. Characterization of the deposition of organic molecules at the surface of gold by the electrochemical reduction of aryl diazonium cations // *Langmuir.* – 2005. – 21. – 15. – 6855-6865;
46. Paulic M.G., Brooksby P.A., Abell A.D., Downard A.J. Grafting aryl diazonium cations to polycrystalline gold: insights into film structure using gold oxide reduction, redox probe electrochemistry, and contact angle behavior // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – 111. – 21. – 7808-7815;
47. Kullapere M., Matisen L., Saar A. and other. Electrochemical behavior of nickel electrodes modified with nitrophenyl groups // *Electrochem. Commun.* – 2007. – 9. – 2412-2417;
48. Shewchuk D.M., McDermott M.T. Comparison of diazonium salt derived and thiol derived nitrobenzene layers on gold // *Langmuir.* – 2009. – 25. – 8. – 4556-4563;
49. Liu G., Liu J., Bocking T. and other. The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: the impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer // *Chem. Phys.* – 2005. – 319. – 136-146;

50. Benedetto A., Balog M. and other. Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks // *Electrochimica Acta*. - 2008. - 53. - 7117-7122;
51. Haccoun J., Vautrin-Ul C. and other. Electrochemical grafting of organic coating onto gold surface: Influence of the electrochemical conditions on the grafting of nitrobenzene diazonium salt // *Prog. Org. Coat.* - 2008. - 63. - 18-24;
52. Gehan H., Fillaud L., Felidj N. and other. A general approach combining diazonium salts and click chemistries for gold surface functionalization by nanoparticle assemblies // *Langmuir*. - 2010. - 26. - 6. - 3975-3980;
53. Berger F., Delhalle J., Mekhalif Z. Hybrid coating on steel: ZnNi electrodeposition and surface modification with organothiols and diazonium salts // *Electrochimica Acta*. - 2008. - 53. - 2852-2861;
54. Polsky R., Harper J.C. and other. Electrically addressable diazonium-functionalized antibodies for multianalyte electrochemical sensor applications // *Biosensors and Bioelectronics*. - 2008. - 23. - 757-764;
55. Radi A.-E., Munoz-Berbel X. and other. Label-free impedimetric immunosensor for sensitive detection of ochratoxin A // *Biosensors and Bioelectronics*. - 2009. - 24. - 1888-1892;
56. Blankespoor R., Limoges B., Schollhorn B. and other. Dense monolayers of metal-chelating ligands covalently attached to carbon electrodes electrochemically and their useful application in affinity binding of histidine-tagged proteins // *Langmuir*. - 2005. - 21. - 8. - 3362-3375;
57. Radi A.-E., Montornes J.M., O'Sullivan C.K. Reagentless detection of alkaline phosphatase using electrochemically grafted films of aromatic diazonium salts // *J. Electroanal. Chem.* - 2006. - 587. - 140-147;
58. Nassef H.M., Radi A.-E., O'Sullivan C.K. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at o-aminophenol grafted modified glassy carbon electrode: Reusable hydrazine amperometric sensor // *J. Electroanal. Chem.* - 2006. - 592. - 139-146;



59. Nassef H.M., Radi A.-E., O'Sullivan C. Simultaneous detection of ascorbate and uric acid using a selectively catalytic surface // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – 583. – 182-189;
60. Nassef H.M., Civit L. and other. Amperometric sensing of ascorbic acid using a disposable screen-printed electrode modified with electrografted o-aminophenol film // *Analyst.* - 2008. - 133. - 1736-1741;
61. Creager S.E., Liu B., Mei H., DesMarteau D. Electrochemical grafting of an aryl fluorosulfonimide electrolyte onto glassy carbon // *Langmuir.* – 2006. – 22. – 25. – 10747-10753;
62. Liu G., Gooding J.J. An interface comprising molecular wires and poly(ethylene glycol) spacer units self-assembled on carbon electrodes for studies of protein electrochemistry // *Langmuir.* – 2006. – 22. – 17. – 7421-7430;
63. Liu G., Nguen Q.T., Chow E. and other. Study of factors affecting the performance of voltammetric copper sensors based on Gly-Gly-His modified glassy carbon and gold electrodes // *Electroanalysis.* - 2006. - 18. - 12. - 1141-1151;
64. Griveau S., Mercier D. and other. Electrochemical grafting by reduction of 4-aminoethylbenzenediazonium salt: application to the immobilization of biomolecules // *Electrochem. Commun.* - 2007. - 9. - 2768-2773;
65. Vila N., Van Brussel M., D'Amours M. and other. Metallic and bimetallic Cu/Pt species supported on carbon surfaces by means of substituted phenyl groups // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – 609. – 85-93;
66. Baranton S., Belanger D. In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface // *Electrochimica Acta.* - 2008. - 53. - 6961-6967;
67. Harper. J.C., Polsky R. and other. Maleimide-activated aryl diazonium salts for electrode surface functionalization with biological and redox-active molecules // *Langmuir.* - 2008. - 24. - 5. - 2206-2211;

68. Santos L., Ghilane J., Martin P. and other. Host-guest complexation: a convenient route for the electroreduction of diazonium salts in aqueous media and the formation of composite materials // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – 132. – 1690-1698;
69. Seo W.S., Lee J.H., Sun X. et. al. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents // Nature Mat. – 2006. – 5. – 971-976;
70. Jain K.T., Reddy M.K., Morales M.A. et. al. Biodistribution, clearance and biocompatibility of iron oxide magnetic nanoparticles in rats // Mol. Pharm. – 2008. – 5. – 2. – 316-327;
71. Wartlick H., Michaelis K., Balthasar S. et. al. Highly specific HER2-mediated cellular uptake of antibody-nanoparticles in tumor cells // J. Drug. Target. – 2004. – 12. – 7. – 461-471;
72. He P., Zhu X. Synthesis and characterization of phospholipid-functionalized silver nanoparticles // Mat. Res. Bull. – 2008. – 43. – 625-630;
73. Vaijayanthimala V., Chang H.-C. Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications // Nanomedicine. – 2009. – 4. – 1. – 47-55;
74. McCarthy J.R., Kelly K.A. et. al. Targeted delivery of multifunctional magnetic nanoparticles // Nanomedicine. – 2007. – 2. – 2. – 153-167;
75. Xing Y., Dai L. Nanodiamonds for nanomedicine // Nanomedicine. – 2009. – 4. – 2. – 207-218;
76. Bahr J.R., Tour J.M. Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds // Chem. Mater. – 2001. – 13. – 11. – 3823-3824;
77. Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V. et al. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – 123. – 27. – 6536-6542;
78. Dyke C.A., Tour J.M. Unbundled and highly functionalized carbon nanotubes from aqueous reactions // Nano Lett. – 2003. – 3. – 9. – 1215-1218;

79. Dyke C.A., Tour J.M. Solvent-free functionalization of carbon nanotubes // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – 125. – 1156-1157;
80. Price B.K., Tour J.M. Functionalization of single-walled carbon nanotubes “on water” // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – 128. – 12899-12904;
81. Dyke C.A., Tour J.M. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications // J. Phys. Chem. A. – 2004. – 108. – 51. – 11151-11159;
82. Du A.J., Smith S.C. Structural and electronic properties of diazonium functionalized (4,4) single walled carbon nanotubes: an ab initio study // Molecular simulation. – 2006. – 32. – 15. – 1213-1217;
83. Fantini C., Usrey M.L., Strano M.S. Investigation of electronic and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes functionalized with diazonium salts // J. Phys. Chem. C. – 2007. – 111. – 48. – 17941-17946;
84. Bo Chen, Flatt A.K., Jiah H. et. al. Molecular grafting to silicon surface in air using organic triazenes as stable diazonium sources and HF as a constant hydride-passivation source // Chem. Mater. – 2005. – 17. – 19. – 4832-4836;
85. Stephenson J.J., Hudson J.R., Leonard A.D. et. al. Repetitive functionalization of water-soluble single-walled carbon nanotubes. Addition of acid sensitive addends // Chem. Mater. – 2007. – 19. – 14. – 3491-3498;
86. Li Z., Dai S. Surface functionalization and pore size manipulation for carbons of ordered structure // Chem. Mater. – 2005. – 17. – 7. – 1717-1721;
87. Qin S., Qin D., Ford W.T. et. al. Covalent cross-linked polymer/single-wall carbon nanotube multilayer films // Chem. Mater. – 2005. – 17. – 8. – 2113-2135;
88. Doyle C.D., Rocha J.-D.R., Weisman B.R. et. al. Structure-dependent reactivity of semiconducting single-walled carbon nanotubes with benzenediazonium salts // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – 130. – 21. – 6795-6800;

89. Tulevski G.S., Hannon J., Afzali A., et. al. Chemically assisted directed assembly of carbon nanotubes for the fabrication of large-scale device arrays // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129. – 39. – 11964-11968;
90. Jousselme B., Bidan G., Billon M. et. al. One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – 621. – 277-285;
91. Le Floch F., Bidan G., Pihan L. et. al. Carbon substrate functionalization with diazonium salts toward sensor applications // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – 486. – 271-281;
92. Matrab T., Nguen M.N., Mahouche S. et. al. Aryl diazonium salts for carbon fiber surface-initiated atom transfer radical polymerization // *The journal of adhesion.* – 2008. – 84. – 8. – 684-701;
93. Majumder M., Zhan X., Andrews R. et. al. Voltage gated carbon nanotube membranes // *Langmuir.* – 2007. – 23. – 16. – 8624-8631;
94. Majumder M., Keis K., Zhan X. et. al. Enhanced electrostatic modulation of ionic diffusion through carbon nanotube membranes by diazonium grafting chemistry // *J. Membrane Sci.* – 2008. – 316. – 89-96;
95. Hinds B.J., Chopra N. et. al. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes // *Science.* – 2006. – 303. – 62-65;
96. Yang S., Zhang X., Mi H., Ye X. Pd nanoparticles supported on functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and electrooxidation for formic acid // *J. Pow. Sources.* – 2008. – 175. – 26-32;
97. Pandurangappa M., Ramakrishnappa T. Derivatization and characterization of functionalized carbon powder via diazonium salt reduction // *J. Solid. State. Electrochem.* – 2008. – 12. – 1411-1419;
98. Abiman P., Wildgoose G.G. et. al. Removal of palladium ions from aqueous systems by chemically modified cysteine carbon powder // *J. Mat. Chem.* – 2008. – 18. – 3948-3953;
99. Ghosh D., Chen S. Palladium nanoparticles passivated by metal-carbon covalent linkages // *J. Mater. Chem.* – 2008. – 18. – 755-762;

100. Mirkhalaf F., Paprothy J., Schiffrin D. Synthesis of metal nanoparticles stabilized by metal-carbon bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – 128. – 23. – 7400-7401;
101. Mangeney C., Qin Z., Dahoumane S.A., et. al. Electroless ultrasonic functionalization of diamond nanoparticles using aryl diazonium salts // *Diamond & Related Materials.* – 2008. – 17. – 1881-1887;
102. Lyskawa J., Grondein A., Belanger D. Chemical modification of carbon powders with aminophenyl and cyanophenyl groups and a study of their reactivity // *Carbon.* – 2010. – 48. – 1271-1278;
103. Bekyarova E., Itkis M.E., Ramesh P. et. al. Chemical modification of epitaxial grapheme: spontaneous grafting of aryl groups // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131. – 4. – 1336-1337;
104. Grass R.N., Athanassiou E.K., Stark W.J. Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a platform for magnetic separations in organic synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – 46. – 4909-4912;
105. Grass R.N., Stark W.J. Carbon coated magnetic nanoparticles and their use in separation processes // *Patent WO 2008/055371 A2.* – 15 may 2008;
106. Koehler F.M., Luechinger N.A., Stark W.J. et. al. Permanent pattern-resolved adjustment of the surface potential of grapheme-like carbon through chemical functionalization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – 48. – 224-227;
107. Fuhrer R., Athanassiou E.K., Stark W.J. et. al. Crosslinking metal nanoparticles into the polymer backbone of hydrogels enables preparation of soft, magnetic field-driven actuators with muscle-like flexibility // *Small.* – 2009. – 5. – 3. – 383-388;
108. Schaltz A., Grass R.N., Kainz Q. et. al. Cu(II)-azabis(oxazoline) complexes immobilized on magnetic Co/C nanoparticles: kinetic resolution of 1,2-diphenylethane-1,2-diol under batch and continuous-flow conditions // *Chem. Mater.* – 2010. – 22. – 2. – 305-310;

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, можно сделать вывод, что несмотря на многолетнюю историю в области химии ароматических диазониевых солей, она не потеряла своей актуальности и перспективности исследований. В настоящее время много работ связаны с исследованием реакционной способности ароматических солей диазония в различных превращениях в водных средах, так как это отвечает принципам «зеленой химии».